

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE PROST

1^{re} THÈSE

L'HYDRATATION

ET LES PHÉNOMÈNES ACCOMPAGNANT L'HYDRATATION DU SULFATE DE QUININE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MÉTHODES DE MESURE DE LA MOBILITÉ DES IONS DANS LES GAZ

Soutenues le 22 mai 1950 devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. BAUER,	{	Président.
		M. CURIE		Examineurs.
		AUDUBERT		

1910

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : PROST.

Prénoms : Maurice, Joseph, Aimé.

Date de la soutenance : 22 Mai 1950.

Numéro d'ordre : Série A 2324. N° 3196.

PROST (Maurice). —

L'hydratation et les phénomènes accompagnant l'hydratation du sulfate de quinine. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1950. In-8°, 85 pages, 23 fig.

(Th. Sc. Phys. Paris, 1950. Sér. A 2324. N° 3196)

PROST (Maurice). —

L'hydratation et les phénomènes accompagnant l'hydratation du sulfate de quinine. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1950. In-8°, 85 pages, 23 fig.

(Th. Sc. Phys. Paris, 1950. Sér. A 2324. N° 3196)

PROST (Maurice). —

L'hydratation et les phénomènes accompagnant l'hydratation du sulfate de quinine. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1950. In-8°, 85 pages, 23 fig.

(Th. Sc. Phys. Paris, 1950. Sér. A 2324. N° 3196)

PROST (Maurice). —

L'hydratation et les phénomènes accompagnant l'hydratation du sulfate de quinine. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1950. In-8°, 85 pages, 23 fig.

(Th. Sc. Phys. Paris, 1950. Sér. A 2324. N° 3196)

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : PROST.
Prénoms : Maurice, Joseph, Aimé.

Date de la soutenance : 22 Mai 1950.
Numéro d'ordre : Série A 2324 N. 3195.

PROST (Maurice). —
L'hydratation et les phénomènes
accompagnant l'hydratation du
sulfate de quinine. — Paris, Imp.
du Ministère de l'Air, 1950. In-8°.
85 pages, 23 fig.

(Yb. Sc. Phys. Paris, 1950, 2e, 1951, 7-1100)

PROST (Maurice). —
L'hydratation et les phénomènes
accompagnant l'hydratation du
sulfate de quinine. — Paris, Imp.
du Ministère de l'Air, 1950. In-8°.
85 pages, 23 fig.

(Yb. Sc. Phys. Paris, 1950, 2e, 1951, 7-1100)

PROST (Maurice). —
L'hydratation et les phénomènes
accompagnant l'hydratation du
sulfate de quinine. — Paris, Imp.
du Ministère de l'Air, 1950. In-8°.
85 pages, 23 fig.

(Yb. Sc. Phys. Paris, 1950, 2e, 1951, 7-1100)

PROST (Maurice). —
L'hydratation et les phénomènes
accompagnant l'hydratation du
sulfate de quinine. — Paris, Imp.
du Ministère de l'Air, 1950. In-8°.
85 pages, 23 fig.

(Yb. Sc. Phys. Paris, 1950, 2e, 1951, 7-1100)

L'HYDRATATION
ET LES
PHÉNOMÈNES ACCOMPAGNANT L'HYDRATATION
DU SULFATE DE QUININE



A la mémoire de mon Grand Père,

Gustave PROST (1843-1930),

qui voua sa vie à l'Enseignement.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0008

A mes cinq Enfants.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	ROCARD	T	Physique.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.	H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
E. DARMOIS	T	Enseignement de physique.	LAFFITTE	T	Chimie (P.C.B.).
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	FAVARD		Calcul des probabilités et physique-mathématique.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	COULOMB	T	Physique du globe.
Ch. JACOB	T	Géologie.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
P. PASCAL	T	Chimie générale.	CHRÉTIEN		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	P. DRACH		Zoologie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	KASTLER		Physique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	EPHROSSI	T	Génétique.
JOB	T	Chimie générale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	BAUER	T	Chimie-physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GAUTHERET		Biologie végétale (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	LUCAS		Physique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	A. THOMAS		Évolution des êtres organisés.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	ARNULF		Optique appliquée.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	MAX MORAND		Physique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	SOLEILLET		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CHAZY	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	DANJON	T	Astronomie.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	FROMAGEOT		Chimie biologique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	LAPORTE		Physique générale et radio-activité.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	JANET		Mathématiques générales.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	PETIT	T	Biologie maritime.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
Jacques BOURCART		Géographie physique et géologie dynamique.	EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et radio-activité.	LAVAL		Physique (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	M ^{lle} CAUCHOIS		Chimie-physique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	THELLIER		Physique du globe.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	AUDUBERT		Électrochimie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	L'HÉRITIER		Génétique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	GRIVET	T	Radio-électricité.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	PONCIN		Mécanique des fluides.
WYART	T	Minéralogie.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	QUELET		Chimie (P. C. B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
PIVETEAU	T	Géologie.	CUVILLIER		Géologie structurale et géologie appliquée.
			JUNG		Pétrographie.
			TRILLAT		Physique (P.C.B.).
			WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
			LICHNÉROWICZ		Mathématiques.
			JACQUINOT		Physique (P.C.B.).
			VASSY		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES		Théories physiques.

Secrétaire Ch. MONIER

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

	PAGES
Historique	1

CHAPITRE II

Le sulfate de quinine et son hydratation	4
I. —	4
II. — Hydratation du sulfate de quinine	5
III. — Inconstance de l'hydratation	6
IV. — Stabilité de l'hydrate à 2 H ₂ O	8

CHAPITRE III

Fluorescence dans le visible et hydratation	14
I. — Corrélation entre la fluorescence et l'hydratation	14
II. — La fluorescence de déshydratation est un phénomène secondaire	16
III. — Non-influence de la température de déshydratation sur la somme de lumière de fluorescence	17
IV. — Influence du mode de préparation de la couche de sulfate de quinine	18
V. — Influence d'un temps prolongé de chauffage sur la luminescence	20
VI. — Variation de la luminescence avec la pression	23
VII. — Rendement lumineux de l'émission du sulfate de quinine à l'hydratation	24

CHAPITRE IV

Ionisation produite par le sulfate de quinine	27
I. —	27
II. — Mesure des charges	28
III. — Variation du courant d'ionisation avec le potentiel et la nature du gaz	29

IV. — Préparation des couches de sulfate de quinine	32
V. — Variation de l'ionisation avec l'épaisseur	33
VI. — Variations possibles des nombres obtenus dans l'ionisation	35
VII. — Indépendance relative de la quantité d'électricité et d'un chauffage antérieur prolongé du produit	36
VIII. — Influence du mode de préparation des disques	40
IX. — Absorption du rayonnement	40
X. — Etude de l'ionisation à la déshydratation	44
XI. — Courant de saturation et rendement ionique du phénomène d'hydrata- tion	45

CHAPITRE V

Le rayonnement ultra-violet du sulfate de quinine	48
I. —	48
II. — Variation de l'émission u.v. avec l'épaisseur de sel	50
III. — Variations comparées de l'émission u.v. et de l'effet électrique par chauffage prolongé du produit	52
IV. — Etude comparative des émissions à l'hydratation et à la déshydra- tation	54
V. — Variations du rapport des émissions à l'hydratation et à la déshydra- tation avec l'intensité du chauffage	55
VI. — Essai de répartition spectrale de l'émission u.v.	56
VII. — Rapport du nombre de photons émis au nombre de molécules hydratées	57
VIII. — Emissions u.v., émission lumineuse et triboluminescence	60
IX. — Résumé des phénomènes observés avec le sulfate de quinine et divers autres sels	62

CHAPITRE VI

Recherches connexes sur le sulfate de quinine	64
I. — Mesure des chaleurs d'hydratation	64
II. — Photoconductibilité	67
III. — Effet photoélectrique	68
IV. — Electroluminescence	69
V. — Pouvoir rotatoire	69
VI. — Variation de la fluorescence du sulfate de quinine solide sous l'u.v. avec le temps de chauffage	71

CHAPITRE VII

	PAGES
Recherche d'une explication des phénomènes étudiés	73
I. — Effet lumineux et triboluminescence	73
II. — Cristalloluminescence	74
III. — Hypothèses énergétiques et chimiques sur le rayonnement	75
IV. — Conclusions générales	79
Note sur le calcul du flux	81
Bibliographie	85

HISTORIQUE

Gustave LE BON (1900) [1] a, le premier observé que le sulfate de quinine chauffé ou refroidi devient luminescent en même temps que l'air environnant devient conducteur. Il attribue ces effets à la déshydratation et à l'hydratation accompagnant le changement de température.

KÄLÄHNE (1905) [2] a repris l'observation de LE BON, en étudiant la conductibilité dans l'air, l'hydrogène et le gaz carbonique : le courant est plus fort dans H_2 que dans l'air et dans CO_2 . Il confirme que le refroidissement dans l'air sec ne donne ni ionisation, ni lumière; l'humidité est nécessaire pour qu'on puisse observer le phénomène.

Miss GATES (1906) [3] admet, comme base de travail, que la luminescence est due ici « à des processus chimiques résultant des changements de température » et que cette luminescence est la cause de la conductibilité : cette luminescence se prolongerait jusque dans l'ultra-violet et cet u.v., agissant sur les plateaux métalliques de la chambre d'ionisation, provoquerait la conductibilité par effet photoélectrique.

LE BON avait signalé que la conductibilité du gaz pouvait ne pas être due à la luminescence, car il avait observé que cette dernière persiste plus longtemps qu'elle. Miss GATES trouve au contraire que l'ionisation continue longtemps après que la luminescence a cessé d'être visible; mais, pour ne pas aller contre son hypothèse, elle affirme la présence de court ultra-violet après que les radiations visibles ont cessé. Cependant, dans une note ultérieure, Miss GATES (1907) [4], éprouvant certaines difficultés à vérifier expérimentalement son hypothèse d'action photoélectrique sur les plateaux, est amenée à conclure que l'évidence du rayonnement u.v. n'est pas démontrée.

Dans une autre étude, Miss GATES [5] trouve qu'il y a proportionnalité entre les courants d'ionisation et les différences de potentiel entre 100 et 1 000 volts, ce qui exclut l'existence d'un courant de saturation à la pression atmosphérique; mais elle réussit à l'observer à une pression de 15 mm. Enfin, elle ne constate pas d'action d'un champ magnétique sur le courant d'ionisation.

Le sulfate de quinine semble être seul, suivant LE BON, à posséder ce rayonnement ionisant, si l'on excepte le sulfate de cinchonine qui est un corps très voisin. Miss GATES s'inscrit en faux contre cette assertion et essaye une quantité

de corps : elle observe un courant d'ionisation en refroidissant, à partir de 120° , du glucose, de l'esculine, de l'anthracène, entre les deux armatures d'un condensateur distantes de 1 cm, sous une d.d.p. de 600 volts. Elle attribue, pour le glucose, l'effet à une hydratation (comme pour le sulfate de quinine), tandis que, pour les deux autres, elle pense à un changement dans la constitution de la molécule, non analysable par la chimie. Ces effets sont d'ailleurs bien moins considérables que ceux observés avec le sulfate de quinine.

G. SCHMIDT (1922) [6] reprend les travaux des expérimentateurs précédents. Il essaye d'abord la plupart des sels de quinine et ne constate (à l'exception du sulfate) aucune lueur au refroidissement dans l'air humide, même s'ils ont été chauffés à 180° .

Il trouve que, par élévation de température, le nitrate de quinine ionise l'air, tandis qu'il est sans action sur la plaque photographique (au contraire du sulfate qui donne les deux effets) : la conductibilité due à l'échauffement ne proviendrait pas secondairement du rayonnement, mais serait un fait primaire; il conclut qu'il en est ainsi avec le sulfate.

Pour SCHMIDT, l'abandon de l'eau de cristallisation, comme cause de l'ionisation, est invraisemblable, car il n'a jamais été signalé que des sels rendent l'air conducteur en abandonnant leur eau.

Il restait seulement l'hypothèse que les deux sels de quinine cités se transforment chimiquement par la chaleur (hypothèse déjà avancée par Miss GATES pour rendre compte de l'ionisation qu'elle affirme exister pour l'esculine et l'anthracène) et, en même temps, que des électrons ou des ions sont émis.

Avec le nitrate, la réaction n'a lieu que dans un sens; avec le sulfate, par contre, la transformation se fait dans les deux.

En étudiant la fluorescence des sels de quinine, SCHMIDT constate que, dissous, ils possèdent une fluorescence différente selon qu'ils ont été dissous à froid ou après avoir été chauffés; d'où deux variétés, la « violette » et la « verte ». Les sels de quinine se transforment en général sans état intermédiaire de la première dans la seconde. Pour le sulfate et le nitrate, l'émission d'électrons correspondrait à une variété intermédiaire entre la violette et la verte.

L'étude du phénomène électrique présenté par le sulfate de quinine avait fait entre-temps l'objet d'un très intéressant travail de MM. DE BROGLIE et BRIZARD (1911) [7]; ils ont principalement fait l'étude du gaz ionisé dans le voisinage du sulfate et du gaz entraîné par un courant d'air : cette étude montre d'abord l'existence d'une recombinaison rapide des ions, ce qui correspond à leur répartition en une couche très mince à la surface du sel. D'autre part, quand la pression décroît (de 1 à 0,1 atmosphère), les phénomènes électriques et lumineux sont plus marqués pour une même hydratation. L'augmentation du phénomène électrique s'explique par une diffusion plus rapide de la faible couche du gaz ionisé.

Dans une note ultérieure [8], les mêmes auteurs, après avoir rappelé qu'il s'agit d'ions des deux signes (ce qu'avait déjà montré Miss GATES), ont établi que la valeur moyenne de la mobilité de ces ions est de l'ordre de 1 cm par seconde dans un champ de 1 V/cm. La difficulté expérimentale était grande, car on ne

peut disposer ici de méthodes analogues à celles de Zeleny, l'émission n'ayant pas la régularité requise, le temps étant insuffisant et la recombinaison des ions trop rapide.

Les auteurs se servent d'un condensateur cylindrique dont l'armature intérieure de faible diamètre est recouverte de sulfate; au voisinage de la surface, le champ est intense et peut extraire les ions de la couche; en allant vers l'autre armature, le champ, de plus en plus faible, les laisse partiellement entraîner par un courant d'air transversal.

La difficulté de l'expérience qui ne peut guère être susceptible de perfectionnement (la théorie qui lie la mobilité au débit d'air et au courant exige en effet que le débit gazeux soit régulier et ionisé uniformément), nous a fait renoncer à reprendre la mesure de la mobilité des ions. Mais on peut considérer comme établi que ce sont de petits ions ordinaires analogues à ceux étudiés dans l'étude des rayons X, l'ultra-violet, l'étincelle, etc. Rappelons que les petits ions sont formés par un assemblage d'un certain nombre de molécules autour d'un centre chargé, atome ou molécule ionisé, ou ayant capté un électron.

Si l'on excepte ce dernier point, la question du rayonnement du sulfate de quinine était donc loin d'être élucidée et semblait même moins avancée que lors de la publication initiale de G. LE BON. Les effets d'hydratation lumineux et électriques, liés au chauffage ou au refroidissement, sont-ils solidaires les uns des autres ? Peut-il y avoir émission ionique sans phénomène lumineux et inversement ? Y a-t-il une émission ultra-violette, et, dans ce cas, est-ce bien cette émission qui est responsable de l'ionisation ? Quelle est l'origine de ce rayonnement ultra-violet à quantum nécessairement élevé ? Les phénomènes sont-ils les mêmes à l'hydratation et à la déshydratation ? La température joue-t-elle un rôle essentiel ? Quelles sont en définitive les substances avec lesquelles on observe l'effet d'ionisation et l'effet lumineux ? Essayer de répondre à ces questions a été le but principal de nos recherches.

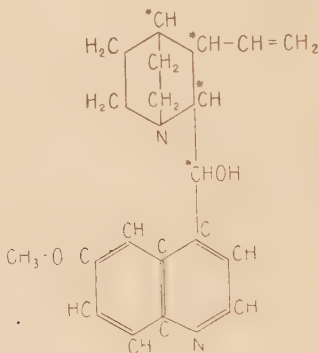
Une réponse partielle à la première de ces questions a été donnée, dans un important travail de M^{me} CHAMIÉ (1926) [9], en ce qui concerne le parallélisme entre le courant d'ionisation et l'hydratation.

Nous avons repris ses recherches faites avec un grand soin, contrôlé, discuté et étendu ses résultats.

CHAPITRE II

LE SULFATE DE QUININE ET SON HYDRATATION

I. — La quinine est une des cinq bases bien connues parmi la trentaine qu'on a actuellement décelées dans l'écorce de quinquina. Sa formule brute est $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Les méthodes classiques de la chimie organique (action des différents oxydants, hydrolysants, etc., ainsi que des synthèses partielles) ont permis d'affirmer que la molécule était composée d'un noyau quinoléique et d'un noyau pyridique et l'on admet très généralement la formule développée :



Dans cette formule, les quatre carbones marqués d'un astérisque sont optiquement actifs. RABE [10] indique la possibilité de seize isomères optiques. L'un d'eux, la quinidine, se rencontre dans le traitement des quinquinas.

Comme tous les alcaloïdes, la quinine a un grand pouvoir rotatoire; elle est gauche : $[\alpha_D] = -158^\circ$, tandis que la quinidine est droite : $[\alpha_D] = +248^\circ$.

L'acide sulfurique donne avec la quinine deux sels : le sulfate à une molécule de SO_4H_2 pour une molécule de quinine (que les organiciens appellent le sulfate neutre); et le sulfate à une molécule de SO_4H_2 pour deux molécules de quinine; étant légèrement basique au tournesol, on l'appelle le sulfate basique : c'est le sulfate officinal des pharmaciens.

C'est le seul qui jouisse de propriétés exceptionnelles.

La formule attribuée au sel anhydre correspondant est $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot SO_4H_2$.

II. — HYDRATATION DU SULFATE DE QUININE

Quand nous avons commencé notre travail, on indiquait pour ce sulfate deux états d'hydratation : l'un à 7 ou 8 H_2O selon les auteurs, l'autre à 2 H_2O . Les cristaux s'effleurissant, les premières molécules d'eau pouvaient s'éliminer dès la température ordinaire, les deux dernières molécules ne partant qu'au-dessus de 100° . Nous pensions alors que la première déshydratation se produisait normalement; la deuxième, plus solidement attachée, jouissant de propriétés polaires spéciales, aurait été liée aux phénomènes exceptionnels du rayonnement de déshydratation.

Nous n'avons utilisé que du sulfate préparé depuis longtemps et n'avons jamais constaté que l'hydrate à 2 H_2O comme forme stable, la seule citée d'ailleurs dans les ouvrages récents. Les expériences soignées que nous avons faites à ce sujet permettent de l'affirmer.

Il y a, toutefois, dans le poids d'eau d'hydratation, une anomalie avec la formule toujours donnée par les chimistes où cette eau correspond à 4,60 % de la molécule hydratée (P.M. = 782). Or les expériences de KÄLÄHNE, reprises par M^{lle} CHAMIÉ, donnent à la dessiccation une perte de poids de 4,81 %, ce qui correspond, avec la même formule, à 2,11 H_2O au lieu de 2.

Dans nos expériences, le sel est placé sur des disques en laiton de 46,0 mm de diamètre, limités par un rebord de 2, 1 ou 0,5 mm de hauteur. On pèse disque et sel dans un vase plat. On met à l'étuve à 120° pendant 2 heures.

Fermé à cette température, le vase est porté dans un dessiccateur à Cl_2Ca jusqu'à ce qu'il ait repris la température ambiante. Une deuxième pesée du vase donne par différence la perte par déshydratation.

Parmi les disques essayés, notons :

ÉPAISSEUR DU DISQUE	POIDS	DENSITÉ DE SEL mg/cm ²	PERTE PAR CHAUFFAGE	% DU POIDS TOTAL
2 mm	1,9152	115,2	92,6	4,83
1	0,8920	58,1	43,2	4,84
0,5	0,4815	34,4	23,8	4,85

On tient compte, dans les deuxième pesées, de la différence entre le poids d'air ambiant de volume égal à celui du vase et l'air sec de même volume qui le remplit à la même pression ambiante (atteinte dans le dessiccateur malgré le large rodage ⁽¹⁾ du vase évidemment non graissé). Cette correction est de l'ordre de 0,4 mg.

(1) On peut craindre, du fait de ce manque d'étanchéité, une rentrée de vapeur d'eau; nous avons constaté que, si cette dernière existe, elle est extrêmement faible — moins de 0,2 mg par heure —; elle n'intervient donc pas dans nos pesées faites moins d'une minute après la sortie du dessiccateur.

Il est facile de voir que le deuxième chiffre décimal du pourcentage ne peut être connu qu'à 0,02 près, si les pesées sont faites à 0,1 mg près.

Les nombreuses mesures que nous avons faites, les résultats antérieurs de KÄLÄHNE et de M^{lle} CHAMIÉ ne laissent guère de doutes sur le résultat.

Si c'est H_2O qui est fixée, on ne peut que conclure que le nombre de molécules est fractionnaire et égal à 2,41. Pour expliquer cette anomalie, nous verrons plus loin les hypothèses que nous avons été amené à faire.

III. — INCONSTANCE DE L'HYDRATATION

1. — Le sel hydraté ne reprend pas son poids dans un temps normal, si le chauffage a été trop long ou trop poussé.

C'est ainsi que le disque 1 mm du tableau précédent, ayant perdu 43,2 mg à la déshydratation, ne regagne en une heure que 42,2 mg à l'hydratation après son passage à l'étuve (à 120°, pendant 2 heures). Au bout de cinq dessiccations, faites dans les mêmes conditions, on ne trouve plus, au bout du même temps, que 40,3 mg à l'hydratation (le pourcentage en eau est donc tombé de 4,84 à 4,73, puis 4,52).

En prenant des disques de même surface, plus ou moins épais, la variation du poids d'hydratation est en valeur absolue du même ordre de grandeur : cet affaiblissement de l'hydratation par action de la chaleur (à l'air libre) se produit donc surtout en surface.

On peut en conclure, *a priori*, que si le phénomène lumineux est solidaire de l'hydratation, il ira en s'affaiblissant lorsqu'on augmentera la température de dessiccation et la durée de celle-ci, tout en restant très en deçà de la température de fusion du sel anhydre.

On peut amplifier ce phénomène en opérant de la façon suivante : j'utilisais de la poudre chauffée dans un petit ballon. Celui-ci est resté dans l'étuve à 120°, pendant 18 heures, et était secoué d'heure en heure :

— 2,1791 g de cette poudre, placée sur un disque et traitée comme précédemment, donnent 27,7 mg d'hydratation au bout d'une heure, soit 1,27 % seulement, ce qui est près de quatre fois moins que l'hydratation normale.

Il est évident que pour avoir des différences aussi considérables, il faut rechercher systématiquement à augmenter la surface du sel qui est à l'air libre et cela n'a jamais été réalisé dans les expériences antérieures.

Toutefois, lorsque la couche est mince et que la variation d'hydratation est faible (et même très faible), la modification de la surface du sel peut être relativement importante et ceci explique le phénomène de fatigue signalé par DE BROGLIE dans l'étude de l'ionisation. Pareillement, dans l'émission lumineuse, où la surface joue un rôle fondamental, nous verrons que le chauffage répété amène un affaiblissement très marqué.

REMARQUE. — On pourrait craindre que des chauffages longs et répétés modifient la composition chimique de la molécule. Un premier fait laisse supposer qu'il n'en est pas ainsi.

Quand on laisse les préparations précédentes à l'air libre, on peut constater, au bout de plusieurs jours que, dans tous les cas, le poids a augmenté et l'on retrouve le taux normal d'hydratation.

Un deuxième fait plus sûr, est la constance du pouvoir rotatoire :

— on prend 1,040 g de la poudre traitée comme on l'a dit plus haut; on la dissout dans 39 cm³ d'alcool. La mise complète en solution ne peut se faire à froid; il faut faire bouillir; on obtient une solution transparente et légèrement colorée en brun (fait classique).

On fait, d'autre part, une solution de même concentration avec du sulfate n'ayant jamais été chauffé; la solution se fait plus facilement, sans avoir besoin de chauffer au delà de 60°; elle n'est aucunement teintée.

On trouve, pour l'une et l'autre solution, une égale rotation de 10° 2' (avec la lumière jaune du sodium et un tube de 20 cm de longueur).

On ne peut donc, en particulier, mettre en jeu une transformation de la quinine en quinicine, autre isomère faiblement dextrogyre, transformation qui se produit quand on chauffe le sulfate de quinine solubilisé dans SO₄H₂.

2. — Une question moins importante, mais qui devait être résolue, concerne la variation de poids du sel avec le degré hygrométrique de l'air ambiant. Ce facteur est certainement faible dans les conditions ordinaires, mais il n'est pas négligeable dès qu'on fait des pesées soignées; ainsi, dans une même journée, un disque portant 2,0152 g de sel a varié de 0,5 mg. Comme dans le tableau précédent, une erreur de 0,1 mg entraîne une variation de la deuxième décimale du pourcentage, il est nécessaire d'éliminer l'influence du facteur humidité de l'air : c'est pourquoi, pour déterminer le poids exact du sel à 2 H₂O, on plaçait le disque dans un dessiccateur à Cl₂Ca pendant une heure.

L'influence de l'atmosphère ambiante se démontre d'une façon frappante en plaçant le disque dans une atmosphère saturée d'eau. Les augmentations de poids sont considérables vis-à-vis des légères variations que nous venons de signaler; elles expliquent leur existence.

Le tableau suivant résume les expériences faites avec un disque portant 0,8920 g de sel, dont l'eau d'hydratation à 2 H₂O pèse 42,8 mg. Dans la première colonne est indiqué le temps d'exposition du disque à une atmosphère saturée d'eau entre 18° et 20°; dans les deuxième et troisième colonnes, le poids d'eau supplémentaire acquis par le sel et le pourcentage en poids correspondants :

TEMPS (h)	H ₂ O (en mg)	%	t ₁	t ₂
4	19,1	2,14	15'	34'
12	51,1	5,73	43'	1 h 40'
48	84,8	9,52	3 h 15'	5 h 20'

Pour différents disques, la rapidité d'hydratation en % n'augmente que légèrement, quand la densité superficielle du sel décroît.

Dans tous les cas, on arrive à une hydratation qui tend vers un pourcentage de 9,65, correspondant à 4 H₂O, en plus des 2 H₂O du sel stable.

Cette nouvelle hydratation est d'ailleurs très instable : le sel « surhydraté », ramené à l'atmosphère de la salle, perd son eau supplémentaire. Les dernières colonnes du tableau ci-dessus en donnent une idée :

t_1 , est le temps nécessaire pour que le sel revienne à 10 mg en sus de son poids d'hydratation à 2 H₂O ;

t_2 , pour qu'il revienne à 1 mg en sus de ce poids.

On trouve que les courbes de déshydratation sont fonctions linéaires du temps pendant plus des 4/5 de la diminution de poids, la vitesse, constante, variant avec la densité du sel et avec la durée d'exposition à l'atmosphère saturée.

Disons tout de suite que cette surhydratation artificielle, ainsi que la déshydratation spontanée consécutive, ne correspondent à aucun des phénomènes lumineux et électrique qui caractérisent l'hydratation à 2 H₂O.

Du point de vue des liaisons des divers H₂O, on est amené à penser que les 2 H₂O relativement stables sont fixés sur l'acide sulfurique, tandis que les quatre autres H₂O sont couplés d'une façon lâche sur les CH₂ du noyau quinuclidique.

IV. — STABILITÉ DE L'HYDRATE A 2 H₂O

Nous avons fait une étude systématique de la déshydratation en prenant comme variables : la température, le temps et l'épaisseur des couches.

Certains auteurs écrivent qu'une partie de l'eau d'hydratation (que nous avons appelée « en couplage lâche ») part lentement, entre 60° et 100° (de 7 à 2 H₂O), et que la dernière fraction part au-dessus de 100° (à une température plus ou moins bien déterminée). D'autres, que H₂O part uniformément aux environs de 100°. Ceux qui ont étudié le rayonnement du sulfate de quinine tenaient le sel dans l'étuve pendant plusieurs heures ; certains montaient même jusqu'à 180°. Nous avons pensé qu'il était nécessaire de connaître avec précision :

a) comment se comportait le sel à température donnée ;

b) comment se produit la réhydratation selon le traitement thermique qu'il a subi.

Nous opérons comme nous l'avons déjà indiqué lors de la recherche précise de l'hydratation totale. Nous avons ajouté ici les précautions suivantes : la température devant être connue avec précision, on doit éviter ses légères variations dues à l'étuve malgré la sensibilité du thermostat de cette dernière ; les disques, recouverts de sulfate de quinine, demeurent dans un vase plat ; celui-ci est placé au fond d'un vase Dewar ; un couple thermoélectrique permet de constater que la température est bien constante. Le couvercle du vase est, comme le thermomètre,

dans le voisinage du sel. La fermeture du vase se fait à l'intérieur du Dewar; il est porté à l'instant dans le dessiccateur à Cl_2Ca où on le laisse 40 min. (Des expériences faites avec un disque identique, mais nu, montrent qu'il est nécessaire d'attendre 30 min. dans le dessiccateur pour que les pesées reproduisent les mêmes indications à 0,1 mg près.)

1. — Une étude, même superficielle, permet de constater que la déshydratation se produit nettement au-dessous de 100° . La *figure 1* correspond à l'hydratation d'un

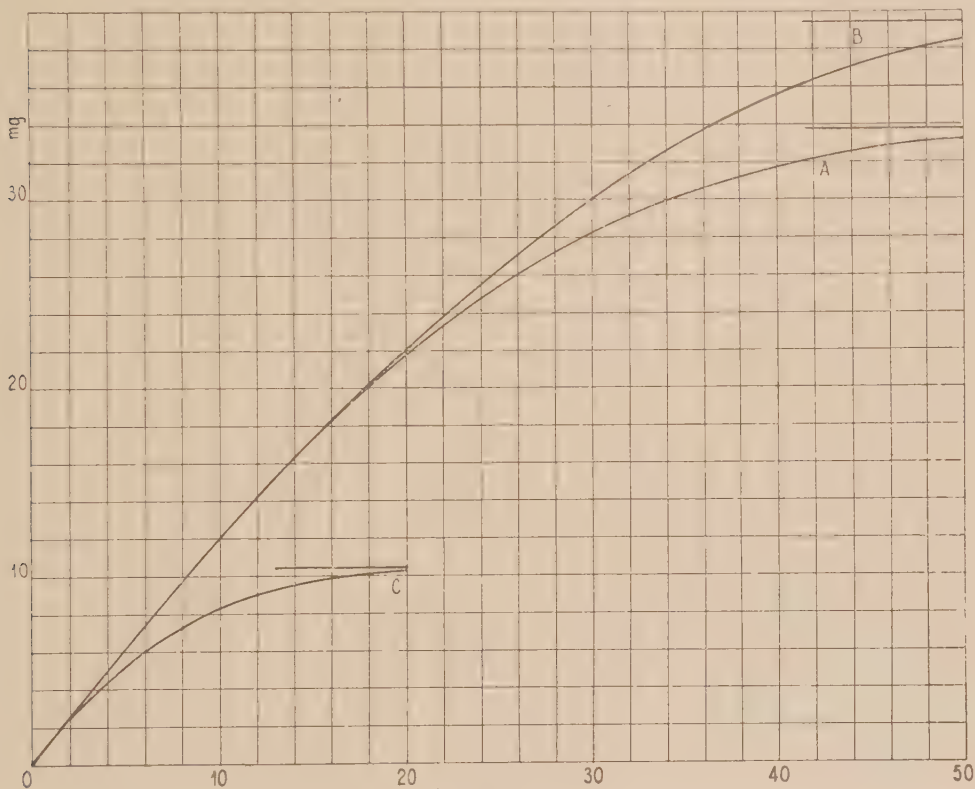


Fig. 1

disque portant 0,8558 g de sel (densité, 52,8 mg/cm²), correspondant à une hydratation théorique totale stable de 41,5 mg, après mise à l'étuve à 85° pendant 2 heures (courbe A); pendant 15 heures (courbe B); pendant 15 minutes (courbe C), les asymptotes correspondant au poids total perdu par le chauffage. On constate qu'il est respectivement 80,7 %, 93,5 %, 23,7 % de l'hydratation totale.

On remarque que les courbes d'hydratation A et B sont rigoureusement confondues pendant les 10 premières minutes et très voisines les 15 suivantes : le gradient de vitesse, exactement le même dans les deux cas, permet de conclure que les couches superficielles sont complètement déshydratées; ce sont elles, en effet, les premières à s'hydrater.

Dans le cas de la courbe C, où le chauffage est relativement court, la surface elle-même ne semble pas entièrement déshydratée, le gradient de vitesse, dès le

début de l'hydratation, étant plus faible que dans le cas précédent. (Dans ces expériences, l'état hygrométrique de l'air était très sensiblement le même, mais nous avons pu constater que des variations importantes de cet état hygrométrique n'avaient qu'une très légère influence sur la marche de l'hydratation.)

2. — Si, au lieu d'un sulfate partiellement déshydraté, nous opérons l'hydratation après une déshydratation complète (120° pendant 2 heures), on constate la même allure de la courbe d'hydratation; mais il est important de remarquer qu'avec des chauffages nombreux et prolongés, l'allure de la courbe peut être considérablement modifiée.

Signalons un cas extrême où un échantillon laissé pendant un mois et demi dans l'étuve à 120° est devenu brunâtre. Son poids est de 832 mg; neuf, il aura regagné la quasi-totalité de sa masse d'eau, 40,2 mg, en 1 heure (39,8 mg). Sous la forme indiquée, (*fig. 2*) on obtient le tableau d'hydratation suivant :

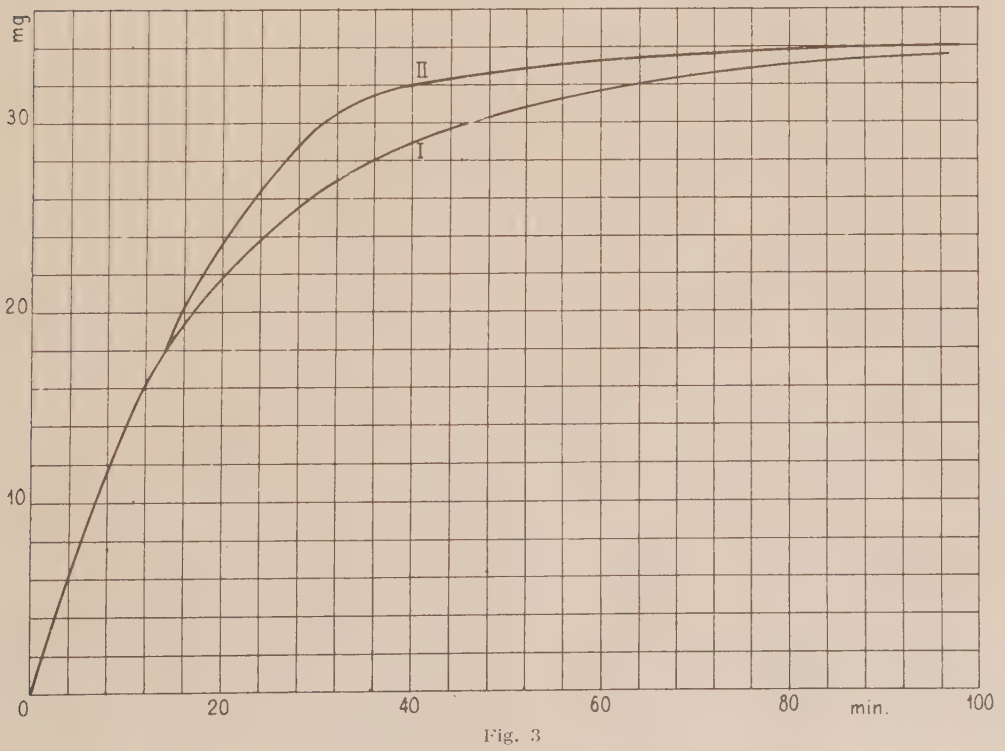
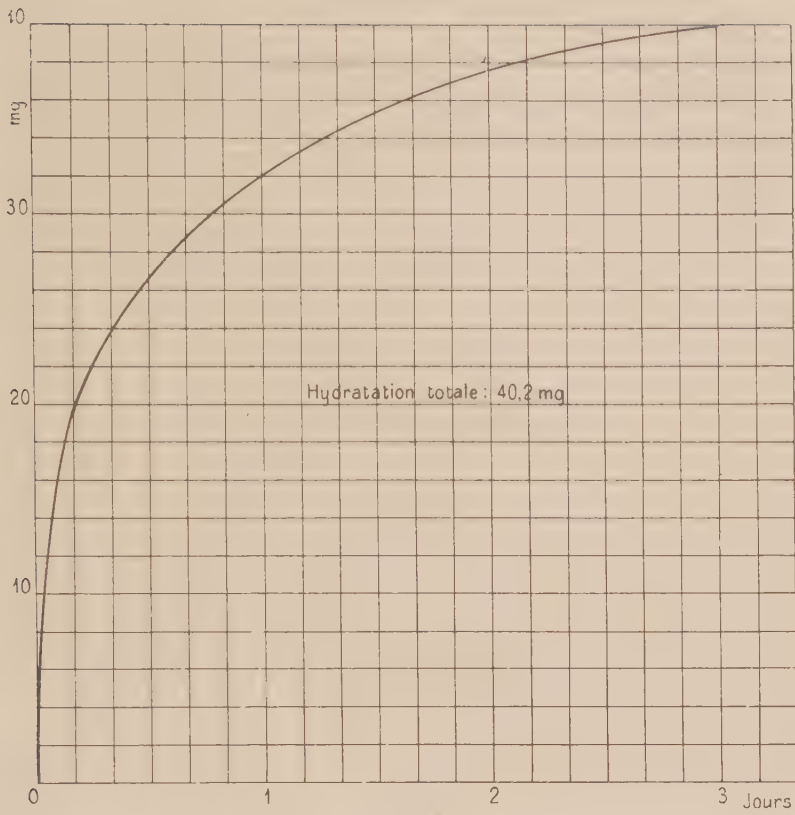
1 h	10,0 mg
2 h	13,5 mg
4 h 30	20,4 mg
18 h	29,4 mg
48 h	36,4 mg
72 h	39,8 mg

La lenteur de cette hydratation est curieuse et il était normal de concevoir que le corps avait changé de nature. Le fait du retour à l'hydratation normale — au bout d'un temps considérablement plus long, il est vrai — laissait préjuger que le sulfate, s'il était altéré, ne l'était que très superficiellement. L'intégrité, pour ainsi dire totale, du sel a, de plus, confirmée par l'identité des rotations optiques pour des solutions de sel coloré et de sel blanc de même concentration, identité que nous avons déjà signalée ci-dessus.

3. — Les courbes précédentes supposent que le sulfate est resté continuellement en contact avec l'air ambiant. Si, après un certain gain de poids, on remet le disque dans le dessiccateur et qu'au bout d'un certain temps on le transporte sur le plateau de la balance, on constate que la nouvelle courbe d'hydratation ne se raccorde pas avec la précédente. Nous avons reproduit (*fig. 3*) la courbe d'hydratation d'un disque portant 0,714 g de sel (34,4 mg d'eau à l'équilibre), continuellement à l'air ambiant (courbe I) et celle du même disque qui, après 18 mg d'hydratation, a été mis dans le dessiccateur pendant 24 heures. Bien que l'hydratation soit à moitié réalisée, on constate que la vitesse (au début de II) est voisine de celle à l'origine de I.

Ceci indique nettement que les couches superficielles se sont partiellement déshydratées au profit des couches profondes. On doit donc admettre qu'à travers la masse des molécules de sulfate de quinine, il intervient l'équilibre :





Ce fait est un premier point qui appuiera la proposition (que nous reprendrons plus loin) qu'on ignorait jusqu'ici : « La fluorescence qui, selon KÄLÄHNE, miss GATES et SCHMIDT, est liée à la perte de l'eau, n'est en réalité qu'un phénomène qu'on doit attribuer à une réhydratation momentanée dans l'épaisseur de la couche. »

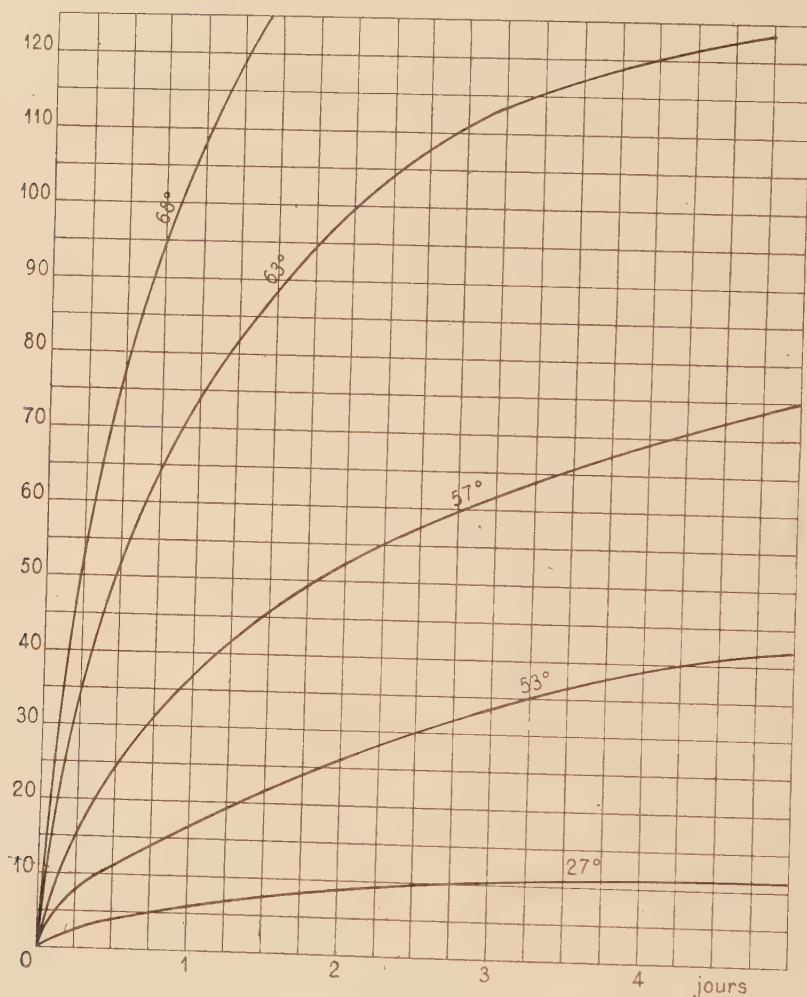


Fig. 4

4. — Température et temps de déshydratation.

Les expériences précédentes ont montré que, pour des températures nettement inférieures à 100°, on avait un départ d'eau notable, départ qui était évidemment fonction de la température et du temps de chauffage. Nous avons voulu examiner quelques questions qu'on pouvait se poser à ce sujet.

On opère, comme toujours, dans le vase plat à large rodage avec les précautions d'usage; les courbes de la figure 4 se rattachent à la déshydratation progressive d'un disque portant 2,613 g de sulfate, soit 157 mg au cm². Nous avons opéré également avec des disques de densités inférieures, soit pour connaître

l'influence de l'épaisseur, soit pour confirmer certains résultats. Sans consacrer un paragraphe spécial au facteur épaisseur — ce qui semble de peu d'intérêt —, disons seulement que le rapport entre le maximum de l'eau partie et l'eau totale d'hydratation ne dépend que de la température. Toutefois, quand celle-ci est peu élevée, les résultats donnés par les disques de faible épaisseur sont peu fidèles et c'est pourquoi les courbes ont été tracées avec un disque d'une densité que nous n'avons utilisé qu'exceptionnellement au cours de notre travail : pour l'isotherme 27° , par exemple, la déshydratation limite est de 11 mg, soit 8,7 % de la déshydratation totale (126 mg); et, à la fin du premier jour, elle n'est que de 4,5 mg.

Conclusions.

Le sulfate de quinine à $2 \text{ H}_2\text{O}$ est loin d'avoir la stabilité qu'on lui avait attribuée jusqu'ici. S'il est vrai qu'un chauffage au-dessus de 100° soit nécessaire pour produire une déshydratation rapide et que, pour des quantités importantes de sel, il faille même plusieurs heures dans ces conditions pour arriver à une déshydratation totale, on peut arriver à le déshydrater complètement autour de 65° , à la condition que le temps de chauffage soit suffisamment long.

CHAPITRE III

FLUORESCENCE DANS LE VISIBLE ET HYDRATATION

On sait que le sulfate de quinine, même pris à l'état solide, est fluorescent sous l'action des rayons ultra-violet. Cette même fluorescence, correspondant à une large bande très diffuse recouvrant le violet, le bleu et une partie du vert, se retrouve lors de l'hydratation du sulfate déshydraté.

D'ailleurs, les solutions des différents sels de quinine, de quinidine, de cinchonine, etc., sont également fluorescentes, de légères différences apparaissant dans la bande d'émission qui reste violette. Seul, le sulfate de cinchonine, lors de l'hydratation du sel déshydraté, donne le même phénomène que le sulfate de quinine. Nous nous limiterons à l'étude de ce dernier.

Nous avons voulu, dans ce chapitre :

1° établir, d'une manière plus précise, la corrélation entre la fluorescence qui accompagne l'hydratation et l'hydratation elle-même;

2° montrer que la fluorescence de déshydratation n'est pas un phénomène direct, mais est liée à une réhydratation momentanée dans la masse du sel;

3° établir la non-influence de température de déshydratation sur la « somme de lumière » de fluorescence émise ensuite pendant l'hydratation;

4° étudier l'influence, sur la fluorescence :

- a) du mode de préparation des disques;
- b) d'un temps de chauffe très prolongé;
- c) de la pression.

I. — La fluorescence par hydratation a été constatée pour la première fois par LE BON, quand le sulfate de quinine, chauffé, était refroidi dans l'air humide. Dans l'exposé historique, nous avons dit que G. SCHMIDT considérait le rôle de la température comme primordial : elle transformerait le sel d'une variété en une autre et c'est ce passage qui provoquerait la fluorescence. SCHMIDT reconnaît bien, d'autre part, la perte ou le gain d'eau au moment de la fluorescence et l'ensemble de sa conception ne m'apparaît pas très clairement.

Pour observer une fluorescence ayant un bel éclat, on peut employer un disque portant une couche de 1 à 2 mm de sulfate; après l'avoir chauffé pendant quelques minutes à 120°, on dirige sur le disque un courant d'air humide. L'intensité de la lumière émise, légèrement bleutée, est alors comparable à celle d'un sulfure de zinc phosphorescent à luminogène argent, quelque 10 minutes après avoir été fortement insolé à un arc à mercure. La fluorescence est très atténuée si on laisse simplement l'hydratation se faire spontanément à l'air ambiant; mais elle dure alors beaucoup plus longtemps. Il est commode de provoquer l'apparition des dernières traces de fluorescence en soufflant sur le produit

De très nombreuses expériences permettent d'affirmer que :

1° dans tous les cas, pendant la fluorescence, le sel déshydraté reprend du poids;

2° réciproquement, une augmentation de poids correspond à une fluorescence.

Il est évident que, lorsque l'hydratation est celle des couches profondes, la lumière de fluorescence est fortement absorbée par les couches superficielles. Toutefois, nous avons déjà vu que si l'on arrête une hydratation alors que toute fluorescence a cessé, et qu'on remette le disque dans le dessiccateur, on constate de nouveau, en remettant le disque à l'air libre, le phénomène lumineux. Ce fait est en liaison directe avec la courbe 3 et corrobore l'explication que nous en donnions : à l'abri de l'humidité de l'air, les couches profondes se sont partiellement hydratées au profit des couches supérieures; ces dernières, de nouveau à l'air libre, s'hydratent de ce fait et produisent une fluorescence visible : on confirme ainsi le lien intime entre les deux phénomènes.

Il est pourtant nécessaire de dire qu'à une même quantité d'eau d'hydratation ne correspond pas la même quantité de lumière émise : les dernières quantités d'eau absorbées correspondent à une fluorescence plus faible que celle des premières. Voici l'une des expériences que nous avons faites à ce sujet : on opérerait d'une manière analogue à celle décrite à propos de l'étude de l'hydratation en profondeur de couche (*fig. 3*). Avec le même disque, on constate que l'intensité de fluorescence, au début de l'hydratation, est cinq à dix fois supérieure à l'intensité constatée, quand on met de nouveau la surface du disque à l'air libre, bien que la vitesse d'hydratation à ce moment permette de supposer que le nombre de molécules superficielles qui s'hydratent soit voisin de la moitié du nombre initial.

Ce phénomène de fluorescence atténuée peut s'observer lors des faibles déshydratations partielles obtenues à des températures inférieures à 50° et, au début de notre travail, n'ayant pas observé cette fluorescence, nous avons pensé que ce départ d'eau pour de faibles températures correspondait, soit à une eau d'absorption, soit à l'hydrate plurihydraté. Toutefois, l'œil étant parfaitement reposé, on est arrivé à suivre la fluorescence dans l'expérience suivante qui est bien en accord avec les précédentes : une couche de 2,510 g de sulfate, d'épaisseur approximative 2 mm, est mise à l'étuve à 50° pendant 17 heures. Exposé à l'air, on n'observe pas de fluorescence, mais, en soufflant sur le produit, on voit une légère fluorescence qui décroît et puis s'éteint. On la recrée de nouveau après quelques instants, en soufflant. On recommence jusqu'à ce que le souffle ne réveille

plus aucune luminosité; à ce moment, par contre, le fond du vase, vu par en dessous, devient lumineux, puis s'éteint; on souffle de nouveau et c'est désormais le fond qu'on examine. Lorsque le souffle n'apporte plus de luminosité, on pèse le sulfate et l'on retrouve le poids initial à 0,5 mg près.

De tout ceci, il résulte que la fluorescence est bien liée à l'hydratation, mais que les apparences peuvent être troublées par l'absorption de la fluorescence dans l'épaisseur des couches et, aussi, par le cheminement de l'eau d'hydratation au travers des couches.

II. — On attribuait initialement à la triboluminescence par rupture de cristaux la cause de la fluorescence de déshydratation : en effet, le sel est légèrement triboluminescent par broyage; il était aisé de concevoir que la rupture des cristaux hydratés, provoqués par le départ d'eau, pouvait produire le phénomène lumineux. Il est moins facile d'admettre que, lors de la réhydratation, les phénomènes de rupture soient non seulement du même ordre de grandeur, mais beaucoup plus considérables, comme l'indiquerait la fluorescence.

Si l'on attribue, au contraire, l'énergie lumineuse émise à un processus énergétique, dans l'hydratation, qui correspond à un dégagement de chaleur, une partie de l'énergie est peut-être mise en jeu sous forme de quanta lumineux. Mais il est difficile d'expliquer le même phénomène lumineux dans le cas de la déshydratation qui est endothermique.

Ces contradictions m'ont amené à penser que le phénomène lumineux, observé à la déshydratation, n'est aussi dû qu'à une réhydratation momentanée de molécules ayant déjà perdu leur eau de cristallisation. Nous avons déjà fait la même hypothèse, quand nous montrions la nécessité de la réaction réversible :



Nous allons exposer ici une expérience qui soutient l'affirmation précédente :

— 2 g de sulfate de quinine sont mis dans un flacon rodé et portés à l'étuve, après un chauffage suffisant pour déshydrater partiellement la substance; on bouche et l'on retire le flacon : on constate que le sulfate s'illumine d'abord par le fond du flacon. Le phénomène devient frappant quand le flacon encore chaud est plongé dans l'éther : la luminescence est très vive. Le flacon étant hermétiquement clos par un bouchage à l'émeri, on ne peut avoir aucun doute sur une autohydratation, une hydratation venant de l'extérieur étant éliminée.

Une objection qui s'impose est que, lors du brusque refroidissement, ce dernier seul suffirait à produire la fluorescence; elle sera réfutée, si l'on peut refroidir le sel sans apparition de lumière. Il faut pour cela réaliser une très bonne déshydratation. On a pu effectivement réaliser l'extinction complète en chauffant à 118° pendant 6 heures.

Il reste toutefois établi que des molécules perdent leur eau dès 30°. On peut supposer que, pour les autres (peut-être simplement celles de l'intérieur des grains), la probabilité du départ d'eau augmente avec la température, la liaison eau-sulfate

devenant en même temps moins solide. De telles molécules, placées dans le voisinage de molécules déjà déshydratées, produisent une luminescence; celle-ci n'est donc attachée qu'à l'hydratation.

Dans les expériences précédentes où le refroidissement est provoqué, l'importance du phénomène est considérable et aussi beau que celui qui correspond à l'hydratation directe.

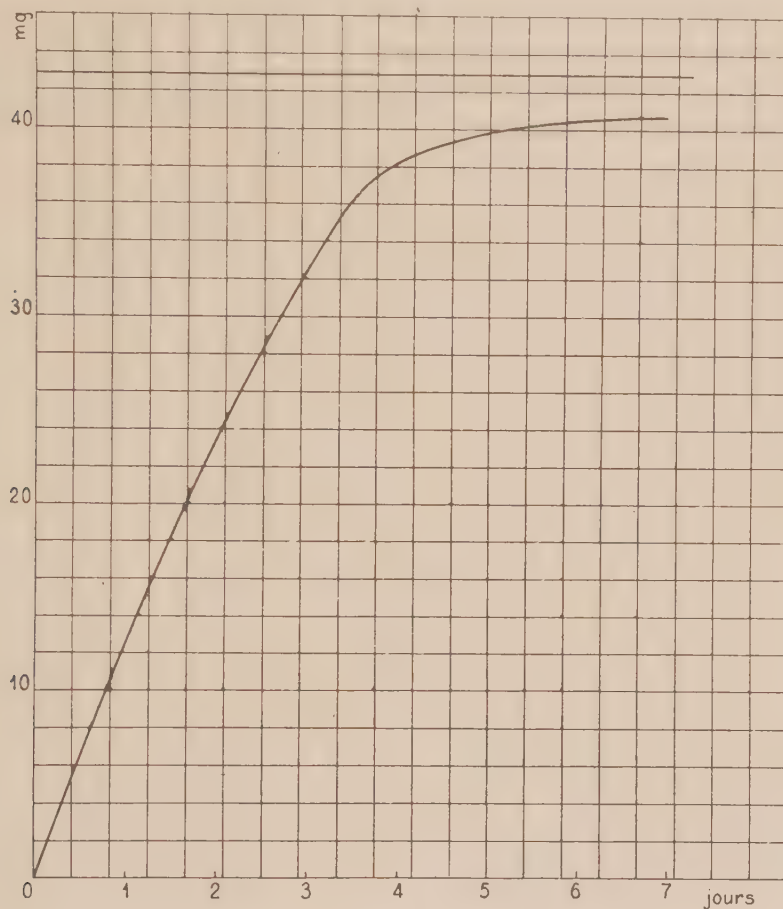


Fig. 5

III. — NON INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE DÉSHYDRATATION SUR LA SOMME DE LUMIÈRE DE FLUORESCENCE

Pour préciser ce point, nous avons cherché à déshydrater le sulfate de quinine par un séjour prolongé dans un dessiccateur à P_2O_5 , à la température ambiante.

Le disque utilisé portait 0,892 g de sel hydraté; l'eau totale d'hydratation était donc 42,8 mg. La courbe (*fig. 5*) représente la déshydratation en fonction du temps : le phénomène est relativement lent; après le quatrième jour, la variation

de poids tend à s'annuler. Au bout du sixième jour, la déshydratation est arrivée à 94 % de son maximum et ne semble pas pouvoir être poussée plus loin.

Placé à l'air libre, le sel reprend son eau avec la fluorescence habituelle éclat et somme de lumière. Ainsi le facteur température de déshydratation n'a pas joué de rôle dans le phénomène lumineux (les conditions d'hydratation étant les mêmes).

IV. — INFLUENCE DU MODE DE PRÉPARATION DE LA COUCHE DE SULFATE DE QUININE

Nous avons déjà signalé que certains pensent que la triboluminescence est la raison du phénomène lumineux; on pouvait imaginer alors qu'avec un sulfate préalablement dissous dans l'alcool et lentement évaporé, la grosseur des cristaux favoriserait la luminescence. D'autre part, pour les expériences où nous cherchions à avoir une surface aussi uniforme que possible et suffisamment adhérente pour permettre des manipulations, nous avons opéré, suivant les conseils de M^{lle} CHAMPIÉ, avec des dépôts par évaporation de suspension de sel dans le chloroforme. Nous avons enfin utilisé des disques où le sulfate était directement placé et uniformément étendu avec une spatule. Ayant observé des différences de fluorescence selon les modes de préparation indiqués, nous avons voulu étudier plus précisément l'influence du traitement subi par le sel.

Nous avons réalisé trois disques aussi voisins que possible du point de vue densité superficielle. Le disque A (poudre directement mise) a une densité de 19,7 mg; le disque B (poudre en suspension dans CHCl_3) 20,6 mg; le disque C (poudre dissoute dans l'alcool) 20,0 mg. Sortis de l'étuve, ils sont examinés, dans ces conditions identiques, au nitomètre.

Rappelons que ce dernier est un photomètre à cube de Lummer; un coin double fait varier la brillance de la source-étalon et est solidaire d'un tambour gradué directement en bougie par m^2 ou nits. La résistance interne de la lampe, branche d'un pont de Wheastone, peut être maintenue rigoureusement fixe. L'appareil est placé à sa sensibilité maxima, c'est-à-dire à l'intensité marquée diminuée dans le rapport de 320 à 1 par un écran absorbant.

Dans nos mesures, la source armée de son écran était encore trop lumineuse; de plus, la luminescence du sulfate de quinine est bleuâtre; nous avons donc interposé un écran bleu supplémentaire. Pour en tenir compte, on mesure la brillance d'une même source avec et sans l'écran bleu, les seules mesures retenues étant celles réalisées en affaiblissant la source à examiner par un écran lié à l'appareil de sorte que l'intensité restante, suffisamment faible, permette de comparer aisément des sources de couleur différente. On trouve ainsi que l'écran bleu diminue l'éclat de l'étalon dans la proportion de 19 à 1. Les nombres lus sur le tambour du nitomètre devront donc être divisés par 320×19 , soit 6100 environ pour exprimer des brillances en 10^{-4} bougies/cm².

Les trois disques présentés subiront toujours des traitements identiques. Nous avons d'abord vérifié que la loi d'hydratation du sel après chauffage était très approximativement la même pour les trois disques (les quelques légères différences provenant de la non-identité de poids des disques).

Parmi les nombreuses expériences faites, nous retiendrons les courbes de la *figure 6*. Elles correspondent aux variations de brillance avec le temps des disques qui sont demeurés dans l'étuve à 62°, pendant 2 heures, et qui se refroidissent spontanément à l'air libre devant l'objectif de la lunette du nitomètre. Si les deux courbes A et B sont très voisines, et peuvent être considérées comme correspondant à un même phénomène, il n'en est plus de même de la courbe C

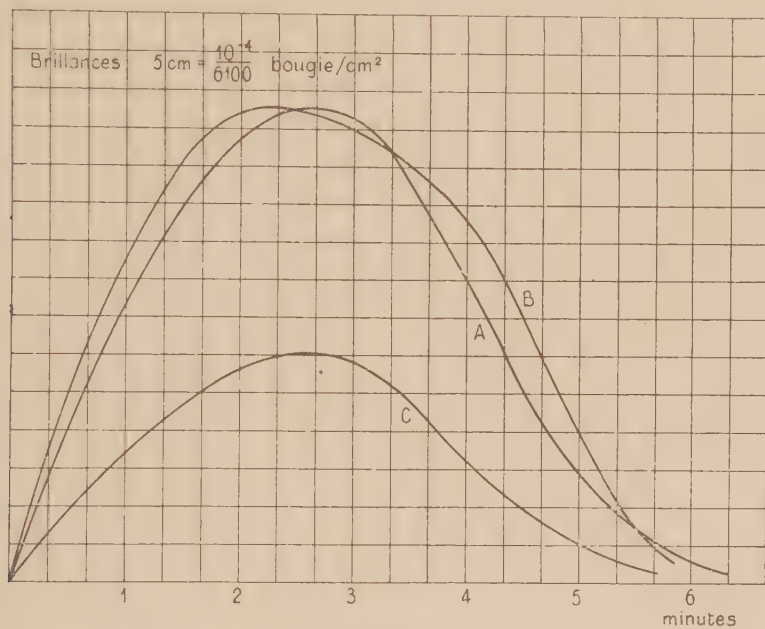


Fig. 6

(alcool), où la luminescence, contrairement à l'opinion qu'on s'en faisait, apparaît nettement plus faible pendant tout le temps de l'hydratation.

Ce fait inattendu nous a fait penser à la présence possible d'un luminogène partiellement soluble dans l'alcool, car il semble que la molécule se modifie par dissolution dans l'alcool.

Nous avons alors préparé des disques de densité superficielle très sensiblement égale (19,3 mg) avec des cristaux issus de cristallisations fractionnées dans l'alcool. Le solvant à 97° dont on part est distillé; on abandonne le premier et le dernier quart du distillat. On dissout, à froid, 2,5 g de sulfate dans un litre d'alcool ainsi préparé; la partie non dissoute constitue le disque I. Nous formons les disques suivants à partir des dépôts successifs formés chaque jour dans le cristalliseur. Nous arrivons ainsi à avoir six disques. Ceux-ci sont soigneusement photométrés pendant tout le temps de leur hydratation.

On retrouve, comme dans l'expérience précédente, une courbe analogue à A de la *figure 6* pour le disque I. Les cinq autres se superposent très approximativement et présentent, par rapport au premier, la différence qui existe entre les courbes C et A de la même figure.

L'hypothèse faite ci-dessus doit donc être abandonnée; seule la grosseur des cristaux paraît intervenir pour diminuer la luminescence.

V. — INFLUENCE D'UN TEMPS PROLONGÉ DE CHAUFFAGE SUR LA LUMINESCENCE

Nous avons été amenés à constater que le temps de chauffage qui, comme nous l'avons dit, diminue la vitesse d'hydratation, avait une influence beaucoup plus grande sur la luminescence du sulfate. Nous donnons ci-contre les résultats de l'étude au nitomètre de deux disques de 6 cm de diamètre, portant 2,52 g environ de sel uniformément étendu (soit une densité de 90 mg/cm²). Le disque I est chargé de sulfate n'ayant jamais servi; le disque II, un sulfate qui a subi un chauffage continu, dans l'étuve à 120°, pendant près d'une dizaine de jours. Chaque disque est chauffé jusqu'à complète déshydratation (2 heures à 120°). Sur la *figure 7*, les temps sont comptés à partir de l'apparition de la fluorescence, le disque étant laissé à l'air libre devant la lunette du nitomètre.

On constate que le maximum de I est dix fois supérieur à celui de II. La fluorescence de ce dernier (pour ce qui est mesurable au nitomètre) dure un temps deux fois plus petit. Si l'on mesure les aires limitées par les courbes, on constate que les quantités de lumière émises, qui leur sont proportionnelles, sont dans le rapport de 1 à 14.

REMARQUE. — En fait, le sulfate longtemps chauffé s'est légèrement teinté et l'on peut objecter qu'un changement de teinte peut apporter une modification du pouvoir absorbant. Dans l'expérience précédente, l'influence de ce facteur est inférieure à 10 %, comme on l'a constaté en photométrant la surface des deux disques également éclairés au moyen d'une cellule photoélectrique.

Cette expérience nous a suggéré de rechercher d'une façon systématique quelle était l'influence du temps de chauffage. Nous avons préparé quinze disques de densités voisines comprises entre 9,2 et 9,4 mg; le premier, servant de terme de référence, n'est mis dans l'étuve que le temps nécessaire à la déshydratation pour la comparaison avec les autres disques. Ceux-ci sont mis dans l'étuve dont la température sera toujours maintenue à 120°. Toutes les 48 heures, un disque est retiré, de sorte qu'au bout de vingt-huit jours de chauffage, on retire le quinzième et dernier disque. Ces disques (que nous avons conservés pour la suite de notre travail) sont photométrés. Si, pour les premiers disques, les mesures sont possibles au nitomètre, cet appareil ne convient plus pour les autres, la luminosité devenant trop faible. Nous avons donc recours à un mode de comparaison primitif, mais qui nous a donné des résultats assez satisfaisants.

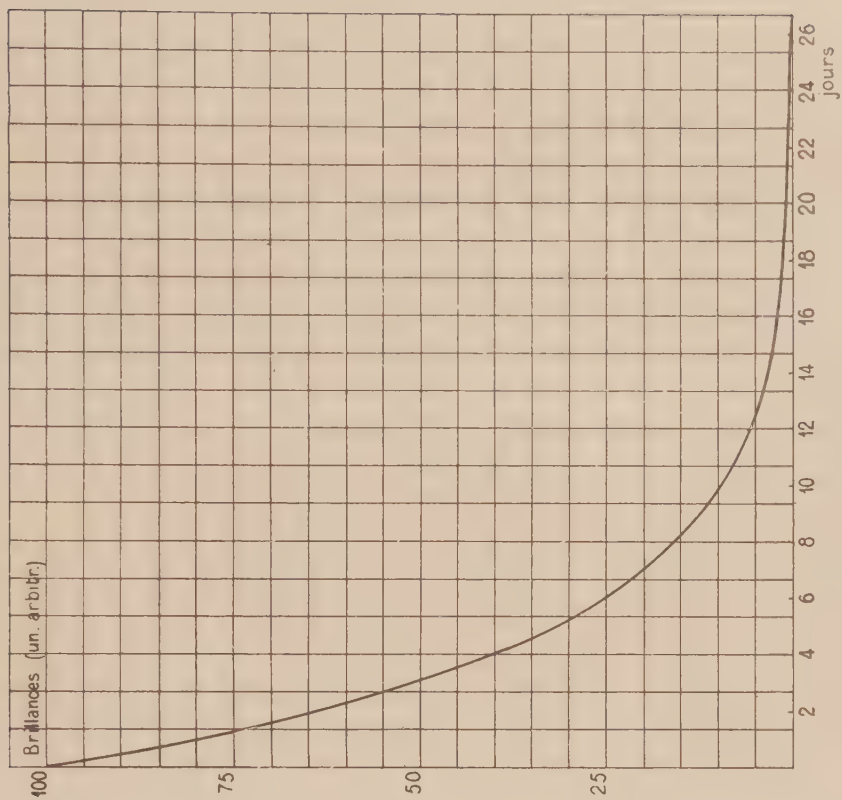


Fig. 8

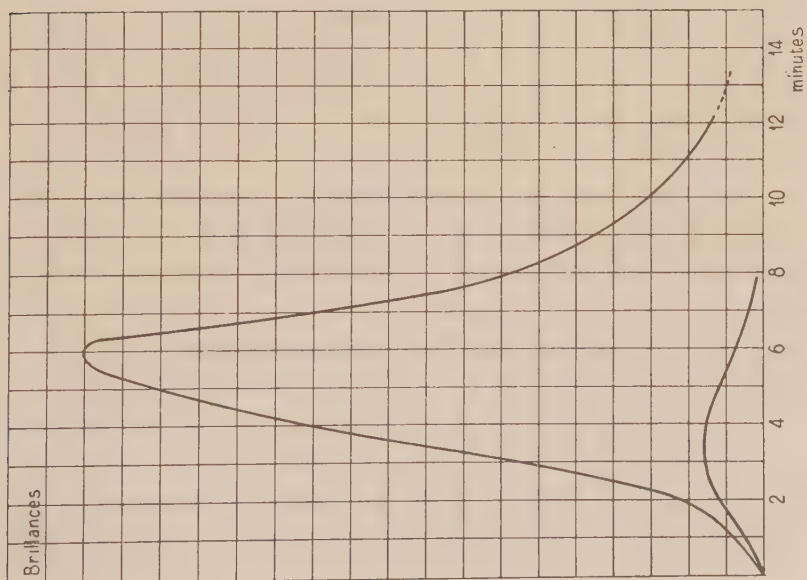


Fig. 7

Les disques à comparer glissent normalement le long d'une règle plate graduée vue de bout. Le disque entraîne un index qui repère sa position. Ayant placé le disque-étalon à une distance convenable, on déplace le disque à comparer jusqu'à ce que l'on ait la sensation de plages uniformes. On applique à ce moment la relation du carré des distances.

L'étalon utilisé est d'abord le premier disque, puis le suivant..., de façon que l'on ne compare entre elles que des sources qui ne soient pas trop différentes. Naturellement, si l'on prend des étalons successifs, étalonnés eux-mêmes d'après les précédents, les erreurs faites peuvent s'ajouter et arriver à fausser exagérément les résultats à mesure que l'on s'éloigne des disques dont on a fait le photométrage au nitomètre. Mais on y remédie en croisant les mesures, chaque disque étant étudié par rapport aux deux ou trois précédents. On peut estimer qu'ainsi l'erreur maxima commise ne dépasse pas 15 %. La courbe (*fig. 8*) est construite d'après les moyennes prises sur l'ensemble des mesures. On a pris, comme unité arbitraire, le nombre 100 pour représenter la brillance du disque I.

On voit la diminution considérable de la fluorescence avec le temps de chauffage; on peut dire que celle-ci, au bout du vingtième jour, est pratiquement annulée.

REMARQUE. — On peut objecter que, l'hydratation étant plus lente, le phénomène lumineux doit se trouver diminué. Mais nous avons vu que la diminution de la vitesse d'hydratation n'était importante que dans le cas où la poudre avait subi une agitation pendant le chauffage. Même en admettant une diminution notable de cette vitesse, la décroissance de la luminescence est hors de proportion avec celle-là. D'autre part, les disques voisins ayant une marche d'hydratation très voisine, la comparaison des éclats peut valablement se faire pendant presque toute la durée du phénomène lumineux.

Si l'on porte en ordonnées les logarithmes des brillances, on obtient approximativement une droite, ce qui permet d'attribuer à l'intensité de la fluorescence en fonction du temps une forme :

$$i = i_0 e^{-Kt},$$

le facteur K dépendant évidemment de la température de l'étuve.

REMARQUE. — La constance du pouvoir rotatoire, constatée sur un sulfate chauffé pendant beaucoup plus longtemps que le disque 15, laisse supposer que la nature du corps n'a pas changé. Il doit cependant exister une légère modification de l'état moléculaire, bien que le pouvoir rotatoire soit resté constant. En effet, si l'on examine à la lumière de Wood la fluorescence des différents disques, on voit qu'elle diffère très légèrement d'un disque à l'autre : elle tend à tourner au vert clair, tandis que celle du sulfate n'ayant jamais été chauffé est bleu indigo. On retrouve le fait signalé par G. SCHMIDT; mais, où ce dernier voyait une modification instantanée due à la température, il faut admettre que la transformation, certes rapide au début, est lente ensuite, et, de toute façon, fonction du temps de chauffage.

Toutefois, l'apparence de la fluorescence des mêmes échantillons à l'état solide est presque la même pour chacun d'eux : placés sur un faisceau d'u.v., étalé par un prisme, on observe des variations parallèles dans l'intensité de la lumière excitée.

VI. — VARIATIONS DE LA LUMINESCENCE AVEC LA PRESSION

M. DE BROGLIE a signalé une augmentation de la luminescence avec la diminution de la pression de l'atmosphère ambiante. Nous avons fait une étude plus systématique de l'action de ce facteur.

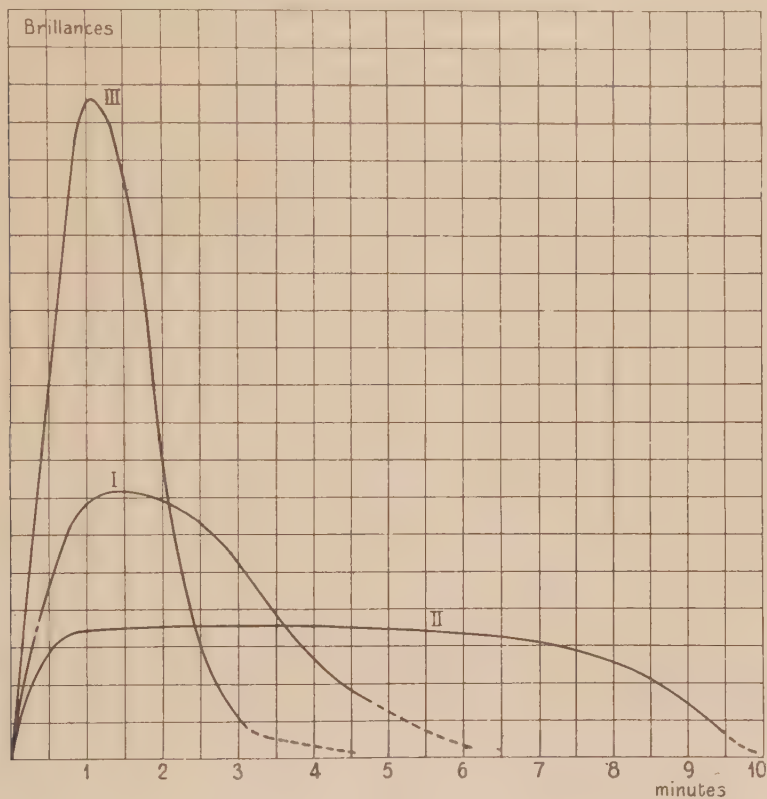


Fig. 9

Le disque, portant le sulfate préalablement chauffé, est placé à l'intérieur d'une chambre métallique recouverte d'une glace de verre qui permet l'étanchéité de la chambre. Des tubulures latérales permettent la communication avec l'appareil à vide, le manomètre et une enceinte d'eau pouvant être portée à la température voulue.

Le nitomètre, servant aux observations à travers la glace, est armé d'un prisme à réflexion totale. Dans chaque essai, le disque est chauffé à 120° pendant 6 minutes et mis en place. La fermeture de la chambre, la pression désirée, la

tension de vapeur d'eau choisie peuvent être réalisées avant que le refroidissement du disque soit suffisant pour permettre l'hydratation. Quand cette dernière commence, on déclenche le chronomètre et l'on fait les lectures de 30 en 30 secondes au nitomètre. Dans la *figure 9*, les courbes représentent la fluorescence du premier disque des expériences précédentes. La courbe I s'applique au disque découvert; la courbe II, au disque enfermé dans la chambre à la pression atmosphérique; la courbe III du même disque sous une pression de 15 mm de vapeur d'eau.

Comme il fallait s'y attendre, la courbe II donne une lueur beaucoup plus prolongée que la courbe I qui, par contre, montre une lueur plus vive. La courbe III, caractérisée par une plus grande luminosité maxima, cinq fois supérieure à celle du sulfate à la pression atmosphérique, est aussi remarquable par le rapide déclin qui suit le maximum. (Nous avons indiqué, en pointillé, le moment à partir duquel on ne peut plus faire de mesures au nitomètre.) Cet accroissement de la luminosité initiale est probablement dû à la plus grande rapidité de diffusion de la vapeur d'eau, lorsqu'on a éliminé la plus grande partie de l'air de la chambre.

En sommant les aires relatives à ces trois courbes, on obtient des résultats très comparables, ce qui nous permet d'écrire que :

— « La quantité totale de lumière émise par l'hydratation du sulfate de quinine, de densité surfacique donnée, est indépendante de la pression à laquelle se fait l'hydratation. »

Des essais faits à des pressions intermédiaires correspondent à des phénomènes analogues et donnent des courbes qui se répartissent entre les tracés II et III.

Nous avons également étudié, sous pressions réduites, les disques vieillis du paragraphe IV; le maximum de lumière mesurable au nitomètre pour les trois premiers ne l'est plus pour les autres. En particulier, le dernier disque n'atteint qu'une luminosité très faible.

VII. — RENDEMENT LUMINEUX DE L'ÉMISSION DU SO_4Q A L'HYDRATATION

Quel est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de molécules hydratées ? Cette recherche est assez délicate, l'œil intervenant nécessairement dans les mesures. De plus, nous n'avons pas la possibilité d'opérer avec des couches suffisamment minces pour que l'on puisse admettre la proportionnalité entre la quantité de lumière émise et la quantité de sel utilisé. En effet, dès que la densité surfacique est inférieure à 10 mg/cm^2 , les mesures de brillance, déjà difficiles, ne peuvent définir avec quelque précision la courbe d'émission pendant l'hydratation. Il semble d'ailleurs que la somme de lumière émise ne soit pas une fonction simple de la densité. Il paraît normal, en effet, que la fluorescence étant liée à l'hydratation, la somme de lumière émise soit proportionnelle à la densité — ou plus petite que ne l'indique une loi de proportionnalité quand la densité

croît —, par suite de l'absorption de la lumière émise par les couches supérieures. C'est bien ce que l'on constate pour des densités supérieures à 10 mg/cm².

Mais pour des densités inférieures à 5 mg, il apparaît certain, bien que des mesures quantitatives soient devenues impossibles, que les sommes de lumière émises soient inférieures à celles que donnerait une loi linéaire.

C'est ainsi que l'émission du disque p_1 (p. 33) ($d = 0,08$) est absolument indécélable. La brillance maximum du disque p_2 ($d = 0,16$) est certes plus de cent fois inférieure à celle de p_3 ($d = 3,75$) deux cent quarante fois plus grande, il est vrai, mais le temps d'observation de la lueur pour p_2 n'est que de 15 sec., tandis que pour p_3 , il est de 129 sec., soit 8,6 fois plus. La somme $\int i \, dt$ est donc, pour p_2 plus de huit cent soixante fois plus petite que la somme émise par p_3 , soit 3,5 fois moins grande que ne l'indiquerait la proportionnalité.

Nous n'avons donc pas une relation linéaire entre le phénomène étudié et la densité utilisée.

Sur ce point, les nombres que nous allons donner sont sujets à critique. Nous avons été amenés à choisir la densité pour laquelle la dérivée de la fonction supposée, liant l'émission lumineuse et la densité du sulfate, est approximativement maxima, ce qui correspond au maximum d'émission pour une quantité donnée de sel.

Un photon, dans la région moyenne de l'émission observée (5 000 Å), a une énergie de :

$$h\nu = \frac{6,55 \cdot 10^{-27} \times 3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ ergs.}$$

Pour cette même région (bleu vert), une puissance de 0,10 W ⁽¹⁾, transformée intégralement en énergie lumineuse, donne, pour l'œil, une sensation de brillance de une bougie décimale par cm².

Comme nous venons de le voir (§ IV), notre unité de mesure de brillance est $\frac{10^{-4}}{6 \, 100}$ bougie/cm².

La courbe d'émission d'un disque de densité 10,7 mg/cm² est tracée en prenant 5 cm pour une unité de brillance et 1 cm pour 10 sec. La surface comprise entre la courbe et l'axe des temps est 105 cm².

L'énergie lumineuse correspondante est :

$$105 \times 10 \times \frac{0,2}{6 \, 100} \cdot 10^{-4} = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ bougie-seconde,}$$

ou, en énergie mécanique :

$$3,44 \cdot 10^{-7} \text{ joule} = 3,44 \text{ ergs.}$$

(1) Nombre de Buisson et Fabry, en accord avec les données plus modernes.

Le nombre de photons émis est donc :

$$\frac{3,44}{4 \cdot 10^{12}} = 8,6 \cdot 10^{11} \text{ photons.}$$

Le nombre de molécules ayant participé à cette émission est :

$$\frac{6,06 \times 10^{23} \times 10,7 \times 10^{-3}}{786} = 7,63 \cdot 10^{18}.$$

Il faut donc :

$$\frac{7,63 \cdot 10^{18}}{8,6 \cdot 10^{11}} = 0,95 \cdot 10^7,$$

soit près de dix millions de molécules pour produire un photon lumineux.

IONISATION PRODUITE PAR LE SULFATE DE QUININE

I. — Un des faits essentiels qui caractérisent le sulfate de quinine est que, dans les mêmes conditions où l'on observe la fluorescence, l'atmosphère ambiante devient conductrice.

Nous avons déjà dit dans l'historique que, selon les auteurs, cette conductibilité, observable pendant la fluorescence, pouvait la précéder ou, au contraire, durer plus longtemps qu'elle. Nous discuterons ces points plus loin.

Il est curieux de penser qu'au moment des études de Miss GATES, on se posait la question de savoir si la propriété d'émettre des radiations était limitée aux corps appelés radioactifs; on était arrivé à conclure que cette propriété était commune à tous les corps, quoique à un degré considérablement moindre; le sulfate de quinine parmi ceux-ci était un corps exceptionnellement doué. Mais on sut bientôt que les phénomènes de radioactivité étaient atomiques.

En ce qui concerne les effets bien plus faibles de conductibilité observés par Miss GATES avec le glucose, l'esculine, l'anthracène, il s'agit peut-être de l'action du rayonnement cosmique sur les parois de la chambre d'ionisation.

Au lieu de l'hypothèse normale de conductibilité par ions gazeux, on pourrait envisager une conductibilité par convection de particules matérielles. Celles-ci, initialement neutres, viendraient se charger au contact des plateaux et provoqueraient, par leur entraînement, la conductibilité apparente du gaz.

L'hypothèse d'une convection n'est pas à rejeter, *a priori* : en effet, en admettant une rupture de cristaux, celle-ci pourrait entraîner la projection à l'extérieur de particules neutres jouant le rôle des précédents; cela pourrait se concilier avec l'hypothèse de la triboluminescence accompagnant l'hydratation. Si l'on considère une telle particule ainsi chargée au contact du plateau, elle s'en éloigne avec une vitesse v proportionnelle à la force qui agit sur elle, c'est-à-dire au produit de sa charge q par le champ. Or, la charge, comme le champ, est proportionnelle au potentiel V du plateau. Le courant observé, proportionnel au produit qV , serait donc proportionnel à V^2 . En fait, si l'on tient compte de l'interaction possible entre les particules et, par suite, de la complexité réelle de leur mouvement, cette loi est loin d'être vérifiée et l'on ne peut en retenir que l'augmentation certaine du courant avec la d.d.p. établie entre les plateaux.

Si l'on constate, par contre, que le courant croît moins vite que la d.d.p., on peut penser à l'existence d'ions pour expliquer la conductibilité. Cette hypothèse devient certitude si l'on arrive, en augmentant le champ, à un courant qui en devienne indépendant : c'est le courant de saturation. De plus, il s'agit très certainement de petits ions [7] [8].

II. — MESURE DES CHARGES

La mesure des charges s'est d'abord faite avec un électromètre à quadrants et un quart piézoélectrique. Mais, dans la plupart des mesures, nous avons opéré avec un électromètre bifilaire de Wülf. Bien que l'appareil fût livré avec une courbe d'étalonnage en potentiel, rectiligne sur la plus grande partie de l'échelle, nous l'avons étalonné à nouveau et constaté que la partie nettement rectiligne de la courbe d'étalonnage ne dépassait guère la division 30 (d'une échelle qui en comporte 80). Aussi, dans les mesures de charges, ce n'est qu'exceptionnellement que nous avons utilisé des divisions au delà de 30.

D'autre part, il est évident que pour une même quantité d'électricité, les déviations de l'électromètre sont inversement proportionnelles aux capacités du système, c'est-à-dire à celle de l'électromètre lui-même, celle des connexions, et celle de l'ensemble des électrodes de la chambre d'ionisation; cette dernière, seul terme variable, étant fonction de leur distance et de leur diamètre. Nous avons donc construit expérimentalement la fonction qui lie la capacité de l'ensemble avec cette distance.

A cet effet on s'est servi d'une capacité-étalon C , dont une armature est connectée au Wülf (et en même temps à l'électrode supérieure) et l'autre est au sol.

Soit x la capacité cherchée. A une quantité d'électricité q_1 correspond une déviation Δ_1 .

Associons-y la capacité C ; nous avons une nouvelle déviation Δ_2 .

On a, d'une part :

$$q_1 = (x + C) V_2, \quad \text{ou} \quad q_1 = K (x + C) \Delta_2,$$

si l'on se trouve dans la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage. D'où :

$$x = \frac{C \Delta_2}{\Delta_1 - \Delta_2}.$$

S'il n'en est pas ainsi et, en tout cas, d'une façon plus rigoureuse, on remplace les Δ par leur valeur en volt lue sur la courbe. Celle-ci, tracée finement, à une échelle de 1 mm par volt, jusqu'à 450 volts (ce qui correspond à la division 60), permet des déterminations précises. Nous avons alors, en remplaçant C par sa valeur étalonnée de 30,0 egs :

$$x = \frac{30 V_2}{V_1 - V_2}.$$

Ainsi, pour une distance égale à 31 mm entre disque de 4 cm de diamètre et électrode supérieure de 60 mm, on a une capacité de 9,7 egs. Sur cette même courbe, nous lisons que 30 divisions correspondent à 170 volts : la valeur moyenne d'une division représente donc 5,66 V.

Dans ce cas, la division moyenne entre 0 et 30 représente donc une quantité d'électricité :

$$q = \frac{9,7 \times 5,66}{300} = 0,183 \text{ u.e.s.}$$

III. — VARIATIONS DE L'IONISATION AVEC LA TENSION ET LE GAZ AMBIANT

1. — Dans tous les essais suivants, le disque, chauffé à 120° , est mis en place (à 31 mm de l'électrode supérieure), et la chambre, recouverte aussitôt, est mise en communication avec la pompe à vide, temps pendant lequel le sel se refroidit et se trouve apte à l'hydratation. On introduit alors le gaz à la pression désirée, après l'avoir fait passer dans un tube à P_2O_5 . Enfin, on met en relation la chambre avec la source de vapeur d'eau par une canalisation de 8 mm de diamètre.

Dans toutes les expériences, la tension de vapeur d'eau est définie par la température ambiante qui demeure à peu près stable.

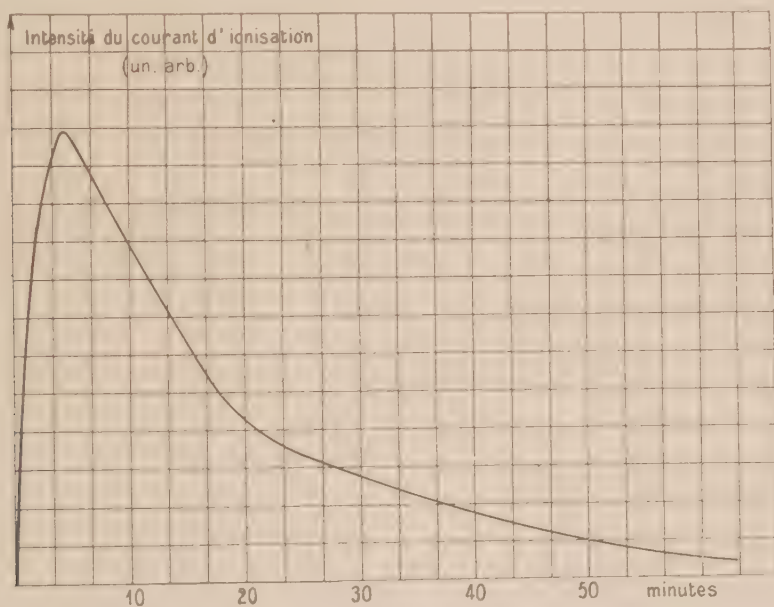


Fig. 10

L'hydratation, contrairement aux expériences des autres paragraphes, est relativement très lente (un essai fait sans sel permet de s'assurer que, même pour les plus hautes tensions utilisées, il n'y a aucun mouvement de l'électromètre malgré la présence d'humidité). Nous représentons (*fig. 10*) l'allure du courant d'ionisation pour un disque portant 108 mg de sulfate, un champ de 415 V/cm, une tension de vapeur d'eau égale à 22,4 mm à la pression atmosphérique.

Le même disque, à l'air, émet 95 % de ses charges en 1 min. 15 sec. Il faut ici 43 min. pour émettre le même pourcentage de la quantité d'électricité recueillie.

En comparant ces dernières, on constate, malgré des temps d'émission aussi différents, qu'elles sont du même ordre, la quantité émise à l'air libre n'étant inférieure que de 15 % à celle de l'expérience actuelle. Comme celle-ci est mieux définie dans le cas présent, on peut admettre que le phénomène global est le même et que les quantités d'électricité sont bien liées aux quantités d'eau fixées.

2. — Variation du courant d'ionisation avec la d.d.p. appliquée.

Les expériences ont été faites pour des valeurs de la tension variant entre 140 et 2 800 volts, correspondant à des champs variant de 45 à 900 V/cm.

Nous avons fait deux séries de mesures correspondantes dans lesquelles le champ était chaque fois le même en valeur absolue et de signes contraires.

On a donc, dans le cas des tensions +, observé le phénomène d'ionisation dû aux ions négatifs et, dans celui des tensions —, le phénomène

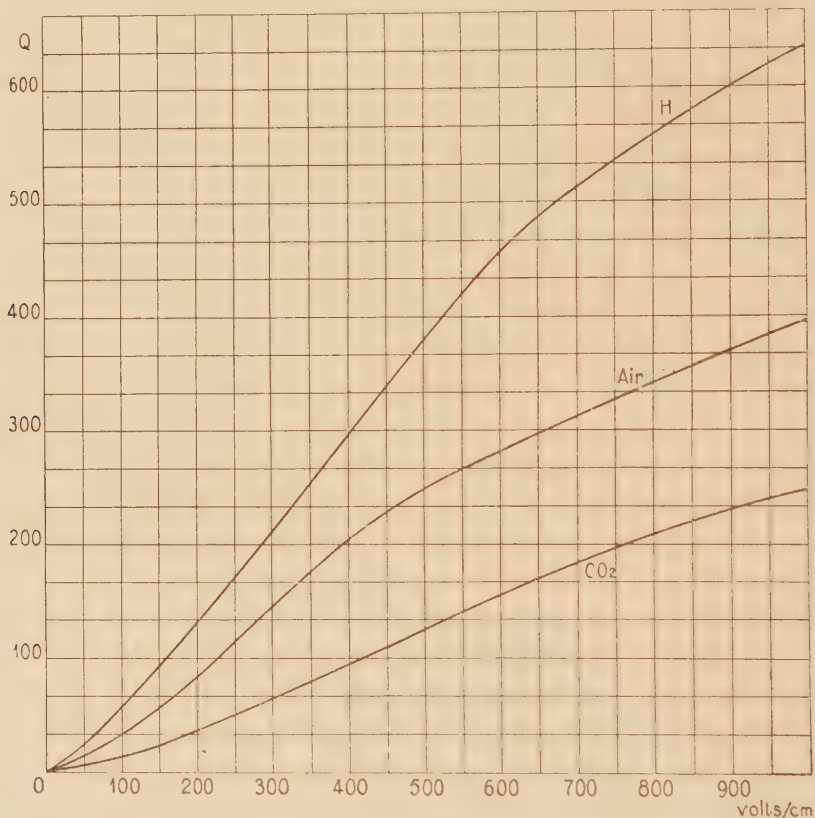


Fig. 11

d'ionisation dû aux ions positifs. Les résultats obtenus sont consignés dans les courbes 11 et 12.

On constate que l'émission positive est en gros du même ordre que l'émission négative : il y a sensiblement un nombre égal d'ions des deux signes. Il est curieux cependant de constater que l'ionisation positive est plus grande que l'autre, contrairement à l'idée qu'on s'en faisait *a priori*, la mobilité des ions négatifs étant très généralement supérieure à celle des ions positifs.

La différence des deux quantités d'électricité recueillies tend à diminuer à mesure que le champ augmente :

— une expérience faite avec un champ de 4 000 V/cm donne seulement un excès d'ions + un peu inférieur à 10 %.

Une autre conséquence que l'on peut tirer de l'examen des courbes est la difficulté que l'on a pour arriver au courant de saturation. Nous disons, dans un paragraphe suivant, les conditions dans lesquelles nous nous sommes mis pour pouvoir y parvenir; il est certain que la possibilité d'atteindre ce courant dépend essentiellement de la densité surfacique du sel et qu'avec les champs utilisés, il faut des densités très faibles pour être assuré de l'obtenir.

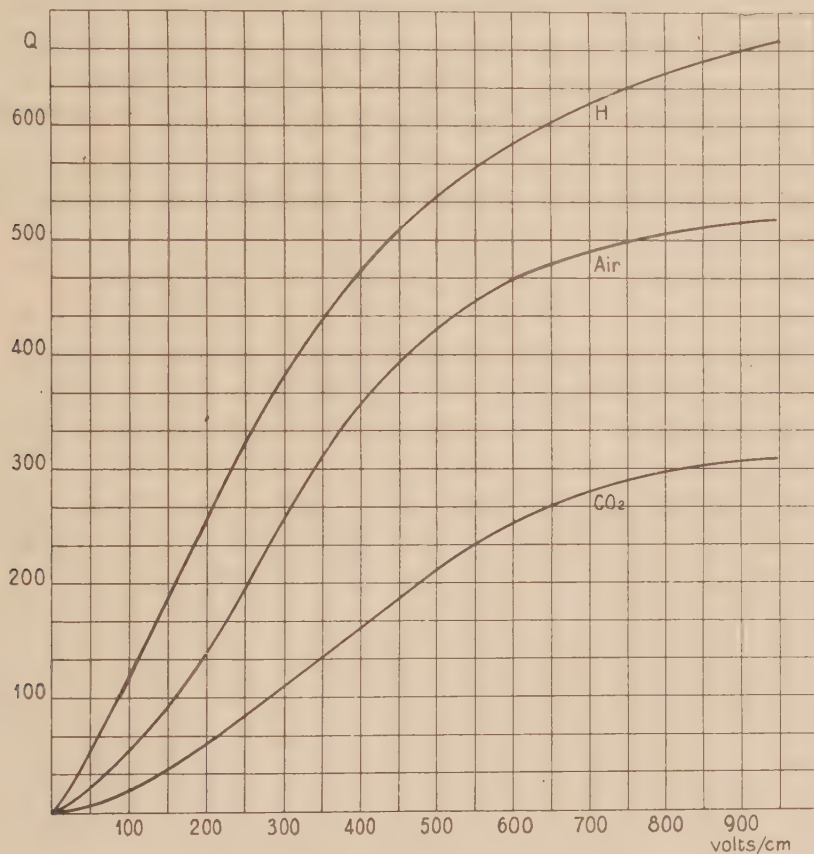


Fig. 12

3. — Variation du courant d'ionisation avec la nature du gaz.

L'étude précédente a été faite avec l'air, l'hydrogène et le gaz carbonique : on constate, sur les mêmes figures 11 et 12, que les courbes représentant les quantités d'électricité recueillies en fonction des champs appliqués ont une allure semblable.

Comme l'ont indiqué les nombreux auteurs s'étant occupé de petits ions, on retrouve des résultats analogues : l'ionisation dans l'hydrogène est plus forte que dans l'air et, dans l'air, plus forte que dans le gaz carbonique.

Le rapport $\frac{H}{air}$ varie de 1,4 à 1,59, quand les tensions croissent de 100 à 900 V/cm.

Le rapport $\frac{H^+}{air^+}$ varie de 1,5 à 1,25, quand les tensions croissent de 100 à 900 V/cm.

Le rapport $\frac{air^-}{CO_2^-}$ varie de 2 à 1,62, quand les tensions croissent de 100 à 900 V/cm.

Le rapport $\frac{air^+}{CO_2^+}$ varie de 2,3 à 1,68, quand les tensions croissent de 100 à 900 V/cm.

IV PRÉPARATION DES COUCHES DE SULFATE DE QUININE

Les épaisseurs utilisées dans la plupart des mesures électriques étant faibles seront évaluées en densité surfacique (mg/cm²).

Préparation des dépôts uniformes de faible densité :

A partir du moment où la densité est de l'ordre du mg/cm², le disque vu au microscope ne présente plus un enchevêtrement uniforme de cristaux. Ceux-ci sont alors répartis en une couche hétérogène au microscope, laissant à nu, de place en place, le support. Pour étaler une couche d'une densité uniforme de cet ordre, il est nécessaire de recourir à une dissolution du sel dans l'alcool; mais il est difficile de réussir à coup sûr, l'évaporation favorisant en général le dépôt sur des crêtes limitant l'étalement de la solution. Cependant, en additionnant d'éther la solution alcoolique, on réussit quelquefois, par évaporation rapide, à avoir une répartition uniforme de cristaux s'agglomérant autour d'un centre en formant, de part et d'autre, des gerbes à peu près symétriques de fines aiguilles. La dimension du cristal est de l'ordre de 0.1 mm; les aiguilles, de longueur moitié moindre, ont une base de quelques microns (*fig. 13 a*).

Dans certains cas, pour des densités encore plus faibles, l'apparence des cristaux est toute différente : au lieu de voir le germe s'enrichissant d'aiguilles radiales, laissant autour d'elles le support à nu, la substance cristalline s'étale sur celui-ci, restant en contact avec celle entourant le germe voisin. L'aspect de la préparation est alors cellulaire (*fig. 13 b*).

Les aspects indiqués précédemment peuvent être considérés comme exceptionnels : le plus souvent, en effet, les cristaux ont l'aspect de prismes dont, en général, la plus grande dimension est de l'ordre de dix fois celle des deux autres; et toujours, quand l'évaporation normale des solutions conduit au dépôt sur le support d'une quantité de sel supérieure à 3 mg/cm² environ, la formation de tels cristaux est la règle (*fig. 13 c*). Dans ce cas, cependant, sur la totalité des cristaux, plusieurs prismes peuvent naître d'un socle commun.

Comme toujours, une évaporation lente permet l'obtention de cristaux de dimensions plus grandes. Mais, à mesure de leur accroissement, leur forme semble plus rigide; de gros cristaux isolés ont des contours qui ne sont pas rectilignes et leur transparence est hétérogène. Quand on a déshydraté de tels cristaux, leur

aspect extérieur n'est pas modifié, mais on aperçoit, au microscope, une quantité de prismes contigus analogues à ceux des évaporations très rapides, en nombre d'autant plus grand que le cristal initial est plus grand, et qui retrouvent leur individualité par une très légère action mécanique.

Dans la plupart des mesures consacrées à l'ionisation (qui souvent étaient faites sur des disques dont on étudiait l'hydratation et la fluorescence), les dépôts étaient relativement denses.

Comme nous l'avons déjà dit, les dépôts les plus satisfaisants sont ceux qu'on obtient par suspension dans le CHCl_3 , ce qui paraît dû au fait que, dans l'évaporation, la surface se fragmente en un certain nombre de cellules où se forment des tourbillons de Bénard : la quantité de substance reste alors fixée dans chaque cellule, sans être drainée vers les bords par capillarité. Cette apparence

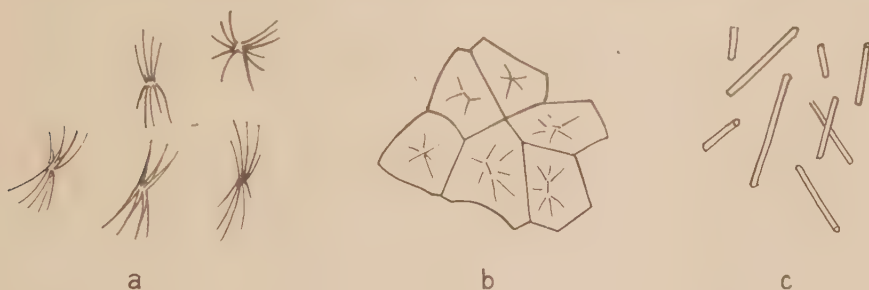


Fig. 13

cellulaire disparaît complètement à l'évaporation et il reste une couche cristalline qui apparaît bien plane.

Nous avons vérifié que deux disques d'égale densité, et préparés par cette méthode, reproduisent dans les mêmes conditions les mêmes phénomènes électriques et donnent des quantités d'électricité qui ne s'écartent guère des erreurs expérimentales dont nous parlons d'autre part.

Cette méthode est utilisable jusqu'à des densités de l'ordre de 2 mg/cm^2 . L'avantage du CHCl_3 disparaît dès que les phénomènes tourbillonnaires ne peuvent plus se produire.

V. — VARIATIONS DE L'IONISATION AVEC L'ÉPAISSEUR

Nous reproduisons ici de préférence les résultats donnés par les disques qui ont fait l'objet d'une étude du point de vue de l'émission u.v.

Ces disques ont 34 mm de diamètre (9 cm^2). Nous donnons ici leurs caractéristiques :

— disque 1 : poids déposé 0,7 mg (densité 0,08 mg); le dépôt est réalisé par évaporation rapide d'une solution à 1 %. L'aspect à l'œil nu est uniforme; le laiton

apparaît légèrement estompé par une couche blanchâtre translucide; au microscope : cristaux en forme de nœuds régulièrement disposés (*fig. 13 a*);

— disque 2 : poids déposé 1,5 mg (densité 0,16); même mode d'étalement; les cristaux sont de la grosseur des précédents, mais moins bien formés;

— disque 3 : poids déposé 7,6 mg (densité 0,85); le sel, pesé directement, est étalé avec l'alcool; les cristaux sont des prismes allongés répartis d'une façon à peu près uniforme sur tout le disque; ils arrivent à le couvrir en n'en laissant apparaître que de rares endroits à découvert;

— disque 4 : poids déposé 16,2 mg (densité 1,8); étalement des cristaux par l'alcool; la préparation montre des enchevêtrements de cristaux correspondant à une surface peu homogène;

— disque 5 : poids déposé 33,8 mg (densité 3,75); on reprend ici l'étalement avec le chloroforme qui permet, comme on l'a vu, une couche d'apparence plus homogène;

— disque 6 : poids déposé 58,0 (densité 6,45); même mode d'étalement; surface bien homogène comme celles des disques suivants;

— disque 7 : poids déposé 81 mg (densité 9,0);

— disque 8 : poids déposé 170 mg (densité 18,9).

Ils sont chauffés à 120°, pendant 10 min., et portés dans la chambre d'ionisation à une distance de 6 mm de l'électrode supérieure; entre les deux électrodes est une d.d.p. de 625 volts, ce qui correspond à un champ de 1 040 V/cm. Le disque étant porté dans la chambre et l'électrode supérieure mise en place, le phénomène ne commence qu'après 2' de refroidissement.

DISQUE	DENSITÉ SURFACIQUE	TEMPS	Q	Q ₁
1	0,08	18	35	50
2	0,16	39	77	51
3	0,85	51	108	14,3
4	1,8	85	157	9,7
5	3,75	125	178	5,3
6	6,45	156	186	3,2
7	9,0	195	229	2,8
8	18,9	263	238	0,7

Ce tableau permet de faire les remarques suivantes :

— la quantité totale d'électricité recueillie dans l'ionisation croît avec la quantité de sel. La variation est linéaire pour les deux premiers disques où les cristaux sont en contact intime avec le support métallique;

— dès le troisième, et bien que la couche, à peu près uniforme, corresponde à des cristaux qui, généralement, se touchent sans être empilés, le taux de variation baisse déjà d'une façon considérable. (Tous les cristaux ne sont pas alors en contact avec le disque.)

Quant aux disques suivants, l'augmentation de la quantité totale d'électricité n'est que faible par rapport à l'augmentation de la quantité de sel; la diminution régulière de Q_1 (quantité d'électricité rapportée au mg de substance) indique que la quantité d'électricité recueillie n'intéresse qu'une fraction de plus en plus petite du nombre de molécules s'hydratant à mesure que l'épaisseur croît.

VI. — VARIATIONS POSSIBLES DES NOMBRES OBTENUS DANS L'IONISATION

Les résultats obtenus dans l'ionisation n'ont pas la rigueur des mesures électriques ordinaires. Sans chercher à exposer toutes les causes qui interviennent dans le phénomène et l'importance relative de chacune d'elles, nous nous sommes contenté, en multipliant les expériences, de voir quelle créance on pouvait accorder aux nombres obtenus; on indiquera simplement que les causes de variation sont dues à l'appareillage et aux mesures électriques d'une part, et à la substance étudiée, d'autre part.

Parmi les premières, nous indiquerons :

a) les légères variations apportées par les positions à l'intérieur de la chambre d'ionisation du disque portant le sel et de l'électrode supérieure reliée à la tension, car la mise en place du disque nécessite la repose de celle-ci. Quand on dispose du temps nécessaire, la position des électrodes est rigoureusement définie; il ne peut en être tout à fait ainsi quand, après l'introduction du disque, toutes les manœuvres doivent être achevées avant le commencement de l'ionisation;

b) les variations du champ électrique dues à la tension elle-même; le stabilovolt qui la fournit ne garantissait pas des tensions à mieux que 1 %.

A ces causes indépendantes du phénomène étudié se superposent celles qui lui sont propres :

a) nous avons bien réduit au minimum le temps de chauffage compatible avec une déshydratation supérieure à 99 %, en nous servant des résultats du chapitre II pour cela. Nous avons ainsi minimisé les variations dues à un long chauffage que nous étudions d'autre part; mais elles ne sont pas absolument négligeables;

b) l'état d'adhérence entre le sel et le disque est, de toutes les causes énoncées, celle qui paraît apporter les plus grandes perturbations dans les résultats.

On conçoit que, lorsque par un soulèvement, si léger soit-il, de la couche de sulfate, celui-ci s'isole de son support et la neutralisation des charges collectées par ce dernier se trouve ralentie.

La diminution d'adhérence donne des effets visibles sur la surface extérieure, ou tout au moins décelables, en s'aidant au besoin d'un microscope à faible grossissement;

c) l'état de la surface : cette question est étudiée dans un paragraphe suivant. Précisons simplement que l'étalement étant bien fait, les variations

observées sont de l'ordre de celles dues aux causes extérieures aux disques et souvent inférieures.

En résumé, et si l'on excepte le fait dû au défaut d'adhérence (correspondant à des mesures éliminées), les nombres attachés à un phénomène ne diffèrent généralement au plus que de 5 %.

Cependant, on a souvent des mesures plus satisfaisantes et nous avons même eu, pour des disques identiques, des résultats égaux à moins de 0,5 %.

VII. — INDÉPENDANCE RELATIVE DE LA QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ ET D'UN CHAUFFAGE ANTÉRIEUR PROLONGÉ DU PRODUIT

L'inhibition de la fluorescence d'hydratation, avec le temps de chauffage auquel est soumis le sulfate de quinine, nous a tout naturellement conduit à l'étude correspondante concernant l'ionisation.

Les expériences que nous rapportons ici ont été postérieures aux premières constatations faites, avant lesquelles nous supposions que l'effet lumineux et l'effet électrique — qui, nous l'avons déjà vu, étaient l'un et l'autre rigoureusement liés à l'hydratation — devaient suivre, avec le même facteur, une évolution parallèle. Nous étant aperçu, au contraire, que les faits prévus étaient loin d'être vérifiés, nous avons cherché à faire une étude systématique comparée des deux phénomènes, d'où les expériences résumées dans ce paragraphe.

Les disques étudiés dans l'hydratation étaient les mêmes que ceux qui nous servent ici, et, en fait, les mesures de photométrie sont postérieures à celles-là : ce sont donc les conditions expérimentales présentes qui nous ont guidés dans le choix des disques utilisés au chapitre III, paragraphe V.

Les expériences du paragraphe précédent ont, en effet, montré que l'ionisation variait avec l'épaisseur suivant une loi non linéaire, des épaisseurs plus petites pouvant donner un courant plus intense quand, au contraire, des épaisseurs plus grandes favorisent le temps d'observation du phénomène lumineux. Nous avons donc choisi une densité surfacique optima; celle utilisée était, rappelons-le, de 9,3 mg environ

Les disques ayant subi des chauffages antérieurs compris entre deux et vingt-huit jours, sont dans l'étuve à 120°, pendant 10 min., et portés sur le support inférieur de la chambre d'ionisation. La tension sera toujours de 1 580 volts (soit un champ de 480 V/cm). Le phénomène se déclenche à environ 3 min. de la sortie de l'étuve et suit une marche très analogue d'une expérience à l'autre. Les quantités d'électricité seront, comme précédemment, représentées par le nombre de divisions de l'électromètre qui deviendront par suite l'unité arbitraire de charge.

Bien que les disques, comme nous l'avons vu, aient le même poids ou des poids très voisins, l'ionisation provoquée par chacun d'eux n'est pas identique; c'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous n'avons pas cherché un poids rigoureusement égal. Nous avons avant tout voulu avoir des disques qui puissent supporter un chauffage de longue durée. Nous avons donc renoncé aux étalements de sel avec

CHCl_3 qui nous donnaient les surfaces les mieux définies, mais, par contre, trop friables. On étalait donc le sel au mieux avec $0,5 \cdot \text{cm}^3$ d'alcool à 95° chaud qui dissolvait en partie le sel et permettait le transport du reste : le magma ainsi obtenu présentait l'adhérence désirée.

L'inconvénient est d'avoir des émissions dont les inégalités dépassent les écarts discutés précédemment. C'est pourquoi nous avons ajouté au tableau des mesures faites (Q) les émissions Q' correspondant aux mêmes disques avant leur mise à l'étuve. Faisant alors abstraction des erreurs, nous avons pensé que tous les résultats obtenus devaient être ramenés à une émission de référence (celle du premier disque Q_0) : à cet effet on a, pour chacun, pris la différence $Q' - Q_0$, et affecté le nombre expérimental Q , de la correction $\frac{Q' - Q_0}{Q_0}$. On a ainsi obtenu les nombres de la dernière colonne Q_c .

Les nombres corrigés peuvent donc être entachés des mêmes erreurs que les nombres expérimentaux (au moins); mais on a éliminé les erreurs systématiques qui, ici, pouvaient l'emporter de beaucoup sur celles-là (disques 3 et 15) :

DISQUES	NOMBRE DE JOURS	Q	Q'	Q _c (CORRIGÉES)
1	0	270	270	270
2	2	266	272	268
3	4	287	301	258
4	6	221	268	223
5	8	232	280	223
6	10	185	251	200
7	12	182	261	188
8	14	179	276	176
9	16	185	279	180
10	18	180	282	173
12	22	173	274	171
13	24	176	272	175
14	26	165	283	157
15	28	142	249	154

La courbe A (*fig. 14*) représente la variation des quantités totales d'électricité Q_c , correspondant à l'hydratation en fonction du nombre de jours de chauffage. Son examen nous permet d'arriver aux conclusions suivantes :

— le temps de chauffe diminue le pouvoir d'ionisation du sulfate de quinine dans des proportions qui, à première vue, paraissent assez considérables, quand on la considère absolument; mais la comparaison avec la variation d'émission lumineuse la fait au contraire apparaître peu importante. La remarque suivante diminue d'ailleurs la baisse à envisager dans ces essais d'ionisation, après chauffage prolongé.

REMARQUE. — Il est naturel de rechercher quelle est la part apportée par le chauffage dans la modification de l'hydratation. On se souvient en effet (chap. III,

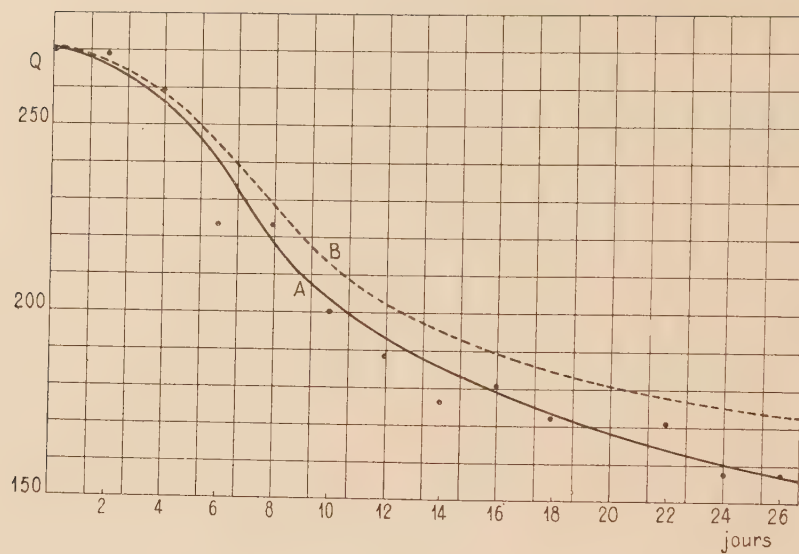


Fig. 14

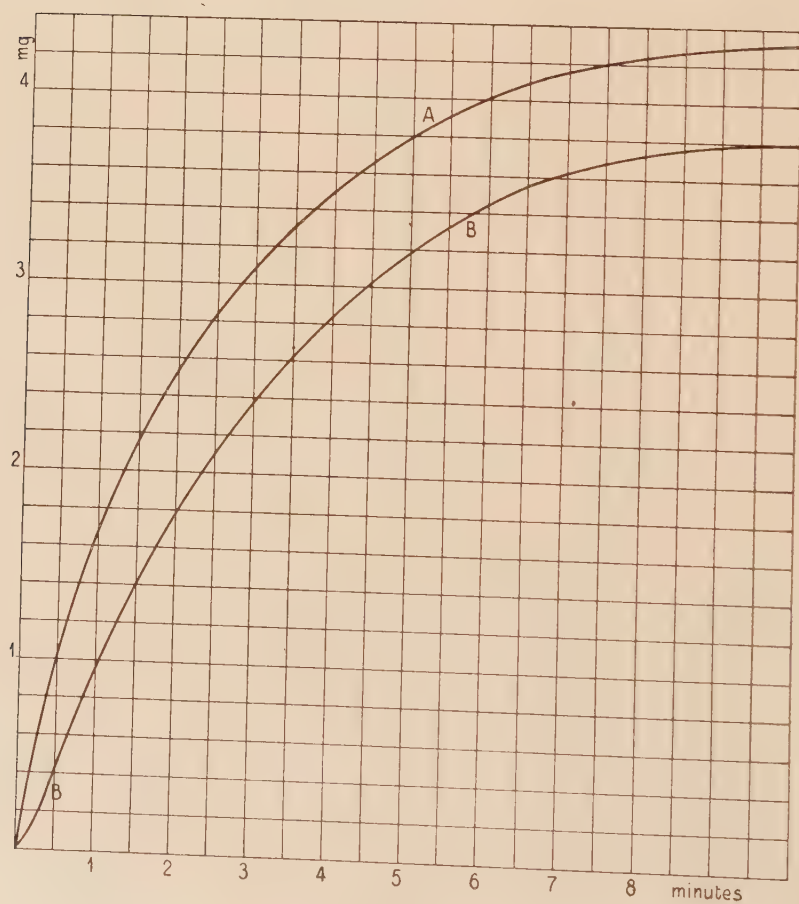


Fig. 15

§ V) que le temps de chauffage des disques intervient d'une façon plus ou moins prononcée.

Nous avons donc recommencé, avec la suite des disques, des expériences analogues à celles citées plus haut. Les résultats sont consignés dans la *figure 15* où nous n'avons laissé que les courbes représentatives de l'hydratation du premier et du dernier disque; nous laissons ici la partie concernant les fins d'hydratation qui, s'appliquant à de très faibles quantités d'eau mises en jeu, ne permettent pas l'observation de notre phénomène. Au bout de 7 min., le disque 1 a gagné les 92 % de son hydratation; le disque 15, 75 % seulement. Toutes choses étant supposées égales, par ailleurs, l'intervention propre à l'hydratation doit correspondre à une quantité d'électricité qui, pour le disque 15, est les $\frac{75}{92}$ du premier, soit 82 %.

On en déduit donc qu'en rapportant la quantité d'électricité du disque 15 à la même hydratation que celle du disque 1, on aurait 173 (au lieu du nombre 154. du tableau), alors que pour le premier disque, elle est 240. La perte réelle due au chauffage est donc de 28 %.

En répétant les mêmes correctifs pour les autres disques, on obtient les quantités d'électricité attachées aux mêmes quantités d'eau. La courbe qu'on en déduit est donc la représentation du phénomène d'affaiblissement de l'émission ionique en fonction du temps, après élimination de l'influence de ce dernier sur l'hydratation.

Cette courbe théorique (courbe B, *fig. 14*), qui suit approximativement les variations de la courbe expérimentale, indique que l'influence du temps de chauffage sur l'inhibition de l'ionisation est, en réalité, plus faible que les mesures faites le laissent, *a priori*, supposer.

L'allure de la courbe expérimentale n'indique pas en toute évidence la loi de décroissance : il semble que l'effet des premiers jours de chauffe soit moins important que celui des jours suivants et, qu'au contraire, le taux de variation s'atténue pour les derniers. Les expériences suivantes permettent de confirmer ces impressions :

1° tous les deux jours, on faisait, en même temps qu'on opérait avec le disque donnant le résultat du tableau, les mesures avec ceux qui devaient rester à l'étuve. Les premières séries de ces mesures donnaient, pour certains disques, la sensation que les quantités d'électricité étaient indépendantes des temps de chauffe, ce qui confirme l'allure de début de la courbe;

2° on ne peut avoir ces mêmes confirmations, à mesure qu'on avance sur cette courbe, car les renseignements précédents sont d'autant plus rares que les disques restant en chauffe s'éliminent peu à peu.

La nécessité d'un point d'inflexion (correspondant, d'ailleurs, à la conclusion émise) est démontrée par une expérience faite avec une préparation n'entrant pas dans la série étudiée et qui est restée dans l'étuve un temps supérieur à deux mois : l'ionisation observée au bout de ce temps est plus grande que la moitié de l'effet initial, tandis que l'allure moyenne de notre courbe, supposée linéaire, correspondrait au bout du même temps à une ionisation nulle.

Comparaison avec la fluorescence à l'hydratation.

Si l'on compare pour les mêmes disques, d'une part, les courbes de variation avec le temps, de l'intensité lumineuse et de la quantité totale d'électricité recueillie dans la transformation du sulfate, on est frappé de la différence considérable qu'il y a dans l'allure des deux phénomènes.

En comparant, d'autre part, les temps d'apparition des phénomènes et leur durée, et en rapportant cette dernière au temps d'hydratation, il est certain que l'émission visible et l'ionisation ont pour seule et unique raison l'hydratation. Nous exposerons plus loin (chap. VII) les conséquences qu'on doit en tirer.

VIII. INFLUENCE DU MODE DE PRÉPARATION DES DISQUES

Dans le même ordre d'idée qui nous a conduit à l'étude faisant l'objet du paragraphe précédent, nous avons recherché comment se comportaient, au point de vue de l'ionisation, les disques traités par l'alcool que nous avons étudiés au point de vue de la fluorescence (chap. III, § IV).

Voici le tableau des mesures des différents disques que nous avons photométrés :

NATURE DU SEL	POIDS (mg)	Q
Résidu	314	138
Première cristallisation	325	128
Deuxième cristallisation	313	126
Troisième cristallisation	338	136
Quatrième cristallisation	326	121
Cinquième cristallisation	354	130

On peut en conclure que l'émission ionique est indépendante de la façon dont s'est opéré le dépôt. Rappelons que, au contraire, l'émission lumineuse du premier disque était nettement supérieure à celles des autres disques qui, eux, donnaient des courbes photométriques très voisines entre elles.

Nous constatons donc ici, comme dans le paragraphe précédent, une dissociation entre le phénomène lumineux et le phénomène électrique. Si les écarts entre ceux-ci sont, dans l'expérience, moins frappants, ils semblent bien confirmer que les processus des deux émissions sont différents.

IX. — ABSORPTION DU RAYONNEMENT

(épaisseur de la couche ionisée)

I. — Nous avons rappelé, dans l'historique, que M. DE BROGLIE avait trouvé que la mobilité des ions, produits dans l'air par le sulfate de quinine en voie d'hydratation, était de l'ordre de 1 cm sec par V/cm, ce qui différencierait ce rayonnement de celui étudié par E. Bloch [11] dans la conductibilité de l'air par le

phosphore où la mobilité des ions était comprise entre les limites de $1/30$ et $1/300$ de mm. A première vue, il semblait que la mobilité dût être, pour le sulfate de quinine, du même ordre de grandeur que celle observée dans les autres réactions chimiques ($\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Fe}$, — $\text{HCl} + \text{MnO}_2$, etc.).

Au contraire, la mobilité, dans notre cas, est celle très généralement observée pour les ions produits par les différents facteurs provoquant l'ionisation de l'air (rayons X, rayons u.v., etc.).

Indépendamment de ce fait exceptionnel, le rayonnement est caractérisé par son extrême facilité d'absorption.

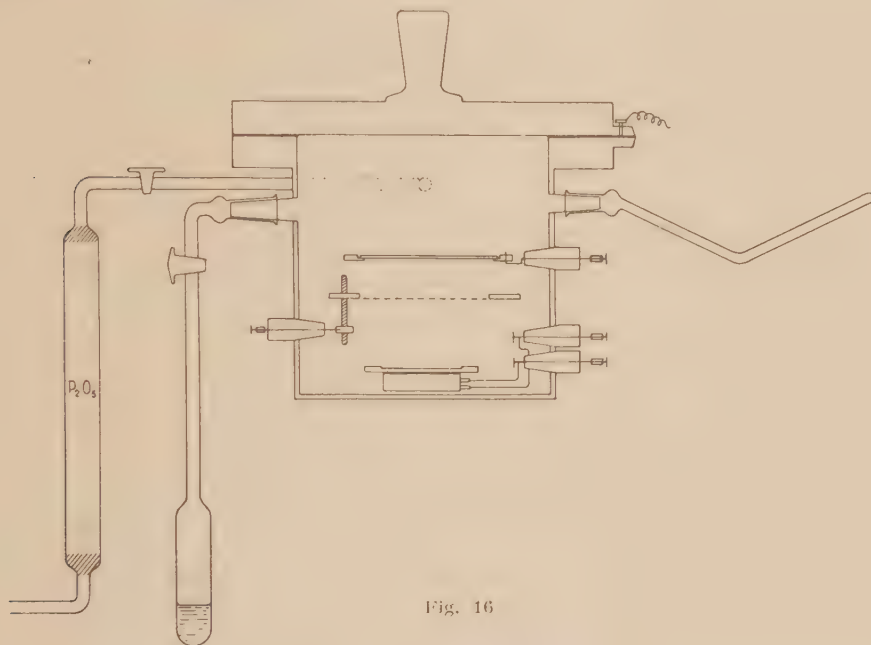


Fig. 16

Nous avons cherché, M. CURIE et moi-même, la distance, pour de faibles pressions, qui permettait, au moins en partie, le passage du rayonnement. A la pression normale, le parcours, qui est évidemment inversement proportionnel à la pression, s'en déduit aussitôt.

On utilise le rayonnement, non à la source de production, mais à une certaine distance de celle-ci : à cet effet, le sulfate est déposé sur un disque placé au fond de la chambre d'ionisation (ou, dans nos premières expériences, sur un socle dont les parties latérales, ajourées, permettaient la communication avec la source de vapeur d'eau). Au-dessus du disque, à une distance variable, se trouve une grille isolée permettant l'accès du rayonnement. Plus haut, enfin, à une électrode également isolée, est fixé un large anneau sur la rainure intérieure duquel on mettra le plateau qui permet d'établir le champ. La distance entre disque et plateau est de 21 mm. La grille est reliée au dispositif de mesure.

Au début, nous nous sommes servi d'un électromètre à quadrants avec quartz piézoélectrique; dans la suite, de l'électromètre de Wülf qui nous a permis de continuer seul le travail.

Il est à remarquer que la lenteur de l'émission est due à celle de l'hydratation, qui est corrélatrice de la production peu abondante de vapeur d'eau.

La distance séparant le sel de la grille était de 1 mm. Comme on constate que pour de plus grandes distances l'effet diminue, puis disparaît, on peut en conclure que le parcours du rayonnement, qui est de l'ordre de 1 mm pour une pression de 1,2 mm de Hg, est de l'ordre du micron à la pression atmosphérique.

2. — Influence du champ magnétique.

D'après les mesures de mobilités de DE BROGLIE et les constatations déjà faites dans ce chapitre, il est très probable que l'on a affaire ici à de petits ions. S'il en est ainsi, il doit être facile de les courber par un champ magnétique.

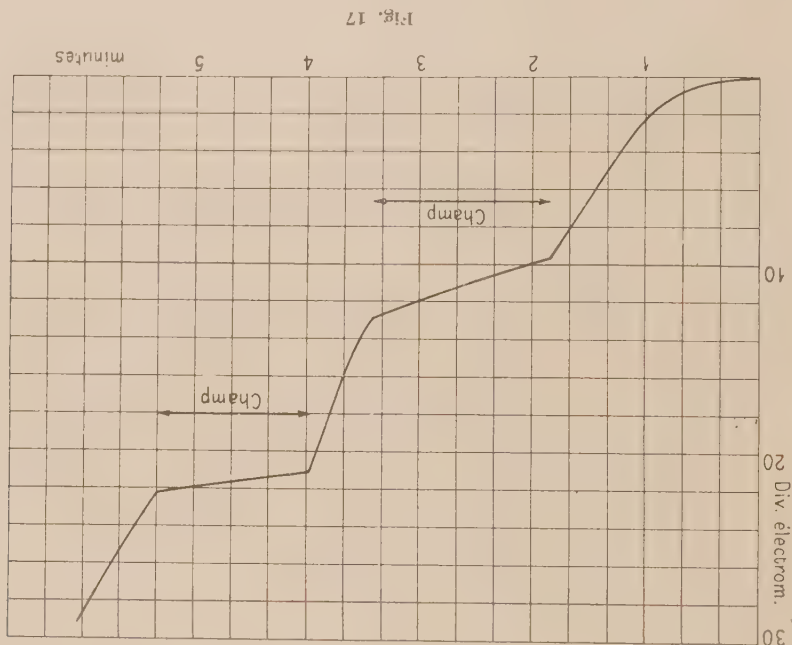


Fig. 17

Nous nous servirons d'une bobine portant 1 000 tours de fil et dont l'évidement central, de 20 cm de diamètre, permet de la circonscrire à la chambre. Pour la chambre, au voisinage du sel, un champ d'environ 1 000 gauss. On ne cherche pas ici à faire des mesures ayant un sens absolu précis, ce qui serait fort difficile dans le cas présent; on désire seulement un phénomène où l'on puisse observer aisément l'influence recherchée. Les disques utilisés portent des densités de 30 à 40 mg, beaucoup plus grandes que celles utilisées dans nos autres expériences. On abaisse la température de l'eau à -30° et l'on augmente la distance plateau-grille à 2 mm.

La courbe de la figure 17 indique la marche de l'électromètre, dont les indications dans le domaine utilisé sont proportionnelles aux charges; le champ

Il est à remarquer que la lenteur de l'émission est due à celle de l'hydratation, qui est corrélative de la production peu abondante de vapeur d'eau.

La distance séparant le sel de la grille était de 1 mm. Comme on constate que pour de plus grandes distances l'effet diminue, puis disparaît, on peut en conclure que le parcours du rayonnement, qui est de l'ordre de 1 mm pour une pression de 1,2 mm de Hg, est de l'ordre du micron à la pression atmosphérique.

2. — Influence du champ magnétique.

D'après les mesures de mobilités de DE BROGLIE et les constatations déjà faites dans ce chapitre, il est très probable que l'on a affaire ici à de petits ions. S'il en est ainsi, il doit être facile de les courber par un champ magnétique.

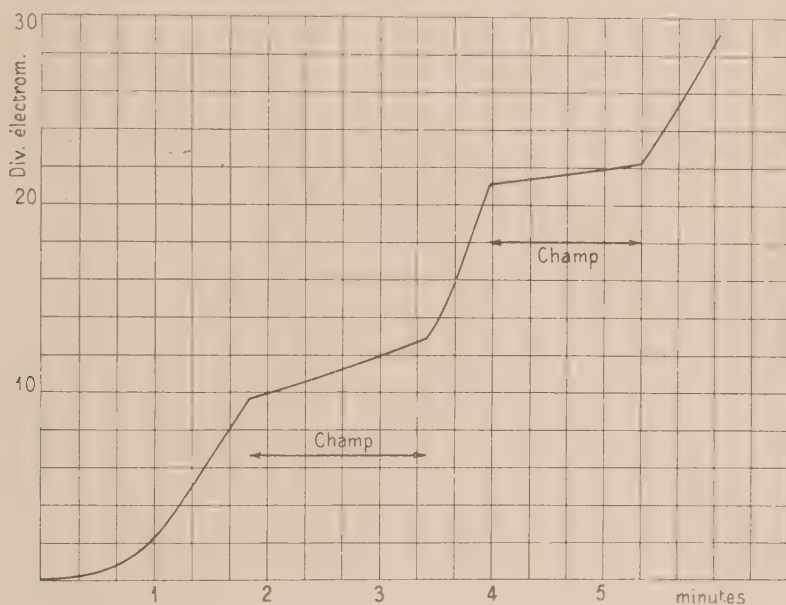


Fig. 17

Nous nous servons d'une bobine portant 1 000 tours de fil et dont l'évidement central, de 20 cm de diamètre, permet de la circonscrire à la chambre. Pour une intensité maxima de 22 ampères, on a au centre de la bobine, c'est-à-dire dans la chambre, au voisinage du sel, un champ d'environ 1 000 gauss. On ne cherche pas ici à faire des mesures ayant un sens absolu précis, ce qui serait fort difficile dans le cas présent; on désire seulement un phénomène où l'on puisse observer aisément l'influence recherchée. Les disques utilisés portent des densités de 30 à 40 mg, beaucoup plus grandes que celles utilisées dans nos autres expériences. On abaisse la température de l'eau à -30° et l'on augmente la distance plateau-grille à 2 mm.

La courbe de la *figure 17* indique la marche de l'électromètre, dont les indications dans le domaine utilisé sont proportionnelles aux charges; le champ

appliqué est de 800 gauss. Les pointés qui servent à tracer la courbe sont suffisamment précis pour qu'on puisse graphiquement tirer les conclusions suivantes :

la valeur moyenne du courant pendant l'existence du champ est de 9 divisions pour 1 min. et, sans le champ, 23 divisions en 20 sec., soit 69 divisions pour 1 min.; le champ laisse donc passer 13 % des charges initiales.

Il semble que le pourcentage des charges que laisse passer le champ s'affaiblisse quand l'hydratation est plus poussée.

Etant donné les conditions expérimentales, on ne saurait tenter les calculs habituels, mais il apparaît certain qu'il s'agit de petits ions des deux signes, animés de faibles vitesses et observables dans une couche très mince (à la pression atmosphérique) au-dessus de la surface du sel de quinine.

N. ÉTUDE DE L'IONISATION A LA DÉSHYDRATATION [14]

On sait qu'à la déshydratation, les mêmes phénomènes observés dans l'hydratation se reproduisent, mais avec une intensité bien moins grande; nous avons vu (chap. III, § II) qu'on pouvait démontrer que le phénomène lumineux, à la déshydratation, n'était autre qu'un phénomène passager de réhydratation partielle. Les autres manifestations, dues à l'hydratation, devraient donc se retrouver dans la déshydratation.

Les caractéristiques essentielles : petitesse du parcours des ions, facilité de le courber, sont-elles les mêmes ?

L'appareil initial décrit précédemment est modifié par l'adjonction, dans la partie inférieure de la chambre, de deux bornes isolées qui vont permettre le chauffage d'un petit four intérieur, servant de socle au disque portant le sel.

La nécessité déjà signalée d'éviter la décharge se retrouve. Mais ici, contrairement à ce qu'on avait, la pression entre sel et grille n'est pas bien connue, car la diffusion de la vapeur d'eau n'est pas instantanée. Dans le cas de la décharge, la déviation de l'électromètre débute d'ailleurs brutalement.

On peut, cependant, estimer que l'absorption est de même ordre que dans l'hydratation, et constater qu'avec le champ magnétique on a aussi des résultats semblables. On peut d'ailleurs opérer ici avec un vide plus poussé (en laissant la connexion avec l'appareil à vide) et obtenir ainsi des parcours de l'ordre du centimètre [14].

La mesure directe des charges, créées dans la déshydratation, était rendue difficile, en particulier à cause du système intérieur de chauffage.

Au lieu de chauffer le sel avec un four, on a utilisé comme source de chaleur le soleil, après avoir constaté que les sources artificielles dont nous disposions étaient insuffisantes. Les expériences ont été faites au moment où le soleil se trouvait dans les conditions les plus favorables (juin, 11 h à 14 h) : les rayons solaires sont reçus sur une lentille de 20 cm de diamètre; on s'arrange pour que le faisceau émergeant soit presque tangent au bord du disque, tout en le recouvrant

complètement. L'électrode supérieure de la chambre, ouverte, est un treillis à larges mailles.

Les résultats assez capricieux montrent cependant que l'émission est petite, vis-à-vis de l'émission d'hydratation qu'on étudie après chaque déshydratation supposée :

— le maximum observé pour le rapport étant environ 6 % pour des densités de 2 à 4 mg/cm², pour descendre au-dessous de 2,5 pour des épaisseurs plus grandes; avec ces dernières, d'ailleurs, la déshydratation se fait de plus en plus mal.

Malgré l'irrégularité de ces mesures, on peut cependant conclure que l'effet électrique n'est pas proportionnel au nombre de molécules déshydratées, alors que, pour les mêmes épaisseurs, il y avait, à l'hydratation, proportionnalité entre la quantité d'électricité observée et la quantité d'eau fixée.

On conçoit d'ailleurs assez facilement qu'un chauffage par la surface ne favorise guère des possibilités de réhydratation.

XI. — COURANT DE SATURATION ET RENDEMENT IONIQUE DU PHÉNOMÈNE D'HYDRATATION

Les mesures précédentes prouvent que l'effet électrique accompagnant l'hydratation du sulfate de quinine provient bien de petits ions positifs et négatifs.

Dans le cas présent, il n'y a, loin du plateau portant le sulfate de quinine, que des ions d'un seul signe :

$$(1) \quad \frac{dX}{dx} = 4 \pi n e,$$

n étant le nombre d'ions par cm³ et e la charge de l'ion.

Si i est le courant traversant 1 cm² :

$$(2) \quad i = n k e X,$$

k étant la mobilité de l'ion.

D'où :

$$(2') \quad k = \frac{i}{n e X}.$$

Multipliant (1) par (2') membre à membre :

$$X \frac{dX}{dx} = \frac{4 \pi i}{k},$$

d'où :

$$(3) \quad X^2 = 8 \pi \frac{i x}{k} + C,$$

avec $C = X_0^2$, quand $x = 0$.

On a en fait mesuré des courants de saturation qui $N \approx 10^{11}$ ions/cm² et si l'on suppose que la charge Q est due à la séparation du sel de potassium des ions de sodium, que le plateau. On a alors, V étant la d.d.p. entre les électrodes et D leur distance :

$$V = \int_0^D N dx = \int_0^D \left(\frac{8\pi i D}{k} \right)^{\frac{1}{2}} dx \\ = \frac{k}{12\pi i} \frac{(8\pi i D)^{\frac{3}{2}}}{k} \cdot \frac{1}{D}$$

d'où :

$$V = \frac{32\pi i}{9} D^{\frac{3}{2}} \\ (4) \quad i = \frac{9}{32\pi} \frac{V^2}{D^3}$$

Cette relation indique que, pour une d.d.p. constante, le courant est indépendant de l'intensité d'ionisation, ce qui semble paradoxal. Cela est dû à ce que, dès que l'ionisation est assez intense pour donner le champ du plateau, les ions de sodium et potassium sont séparés et ne sont plus près du plateau, l'ionisation du courant d'ionisation, ces ions supplémentaires restant au voisinage du plateau. Les ions de sodium et potassium sont séparés et ne sont plus près du plateau, l'ionisation du courant d'ionisation, ces ions supplémentaires restant au voisinage du plateau.

Pour résoudre mathématiquement le problème, il faudrait connaître N en fonction de n , ce qui n'est pas possible ici.

Mais le calcul que nous venons de faire permet d'expliquer le début des courbes tracées dans l'étude du courant d'ionisation avec la tension : les quantités augmentent comme le carré de la d.d.p. appliquée entre les plateaux.

Les courbes tracées montrent que pour atteindre l'état de saturation, il faut augmenter le champ très au delà des limites dans lesquelles nous nous sommes tenus. Cela est peut-être dû à une ionisation intense au voisinage du sel s'accompagnant d'une forte probabilité de recombinaison.

Nous serions donc conduit, pour avoir une valeur du courant de saturation, à extrapoler les courbes expérimentales pour trouver la valeur de N pour laquelle $N \approx 10^{11}$ ions/cm². Les courbes expérimentales donnent un peu de courbe avec mince il n'y a pas de reabsorption appréciable dans la masse nous ont conduit à réaliser les courbes expérimentales pour les plus faibles densités de sel.

Les résultats que nous donnons correspondent à la densité la plus faible des disques utilisés.

Le calcul des courbes expérimentales pour les plus faibles densités de sel nous a permis de constater que les courbes expérimentales sont régulières, pour les plus faibles densités de sel. On doit donc s'attendre à ce que les courbes expérimentales soient régulières pour les plus faibles densités de sel. Les courbes expérimentales pour les plus faibles densités de sel sont régulières, pour les plus faibles densités de sel.

totalité du disque. Comme précédemment, le disque est mis en place dans la chambre au sortir de l'étuve; son refroidissement, avant l'hydratation, est de l'ordre de 0 mm. Cette dernière est donc égale à quelques secondes, bien que la chambre soit fermée. Nous avons pu, avec un tel échantillon, obtenir une déviation de Wülf qui ne varie plus pour des champs variant entre 1200 et 1800 V/cm. La saturation paraît atteinte.

On trouve ainsi une déviation de l'électromètre de 7,4 divisions correspondant, comme nous l'avons vu, à une quantité d'électricité :

$$\begin{aligned} 7,4 \times 0,183 &= 1,354 \text{ ues,} \\ &= 2,84 \cdot 10^9 \text{ unités de charge élémentaire,} \end{aligned}$$

ce qui correspondrait pour 1 g à :

$$\frac{2,84 \cdot 10^9}{0,029 \cdot 10^{-3}} = 0,98 \cdot 10^{14}.$$

et pour une molécule-gramme

$$786 \cdot 0,98 \cdot 10^{14} = 77 \cdot 10^{15}.$$

Le nombre de molécules nécessaires, pour l'apparition d'une charge élémentaire, est donc :

$$\frac{6,06 \cdot 10^{23}}{77 \cdot 10^{15}} = 7,9 \cdot 10^6.$$

L'émission d'un ion correspond donc à une hydratation d'environ huit millions de molécules.

CHAPITRE V

LE RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET DU SULFATE DE QUININE

I. — Dans des mesures remontant déjà à 1936, R. AUDUBERT et moi [15] avons montré que, dans l'hydratation et la déshydratation du sulfate de quinine, on pouvait déceler un rayonnement u.v. au moyen d'un compteur photoélectrique à iodure cuivreux. R. AUDUBERT, qui avait mis au point un tel dispositif, l'avait déjà utilisé, avec ses collaborateurs, pour mettre en évidence des émissions u.v. dans de nombreuses réactions chimiques et déceler la présence de rayonnement u.v. dans certains phénomènes biologiques.

Nous avons repris l'étude de cette émission pour le sulfate de quinine, en s'appuyant sur les mêmes considérations que celles qui nous ont guidés dans le chapitre précédent. Le but ultime que nous nous sommes proposé était d'essayer de répondre à la question de savoir si le rayonnement u.v. était rattaché à l'émission lumineuse et en était le prolongement, ou bien en était indépendant et se rattachait au contraire au phénomène électrique. L'étude faite devait, d'autre part, vérifier que l'émission u.v., comme les autres phénomènes, avait, comme même origine, l'hydratation.

Nous nous sommes servi, dans toute cette étude, de cellules préparées au laboratoire de M. AUDUBERT et nous avons, pour essayer d'interpréter quantitativement les résultats, utilisé les travaux de MATTLER [16].

La cellule est à atmosphère d'alcool éthylique absolu, au maximum de pression compatible avec sa non-saturation (10 mm de Hg). Elle comprend une cathode plane de 1 cm² de surface (*fig.* 18). Une anode, formée d'un fil circulaire en tungstène, est à environ 5 mm de la cathode. Celle-ci est recouverte d'un léger dépôt de CuI, obtenu par électrolyse de KI, dans l'alcool absolu, dans des conditions d'intensité et de voltage parfaitement définies.

L'enveloppe qui contient ces électrodes est en pyrex, et sa face dirigée vers le rayonnement à étudier est une glace en quartz voisine de l'anode.

On applique entre les électrodes une tension continue de 800 volts environ, légèrement inférieure à la tension disruptive. La courbe, qui lie le nombre de

décharges à la tension, présente un palier correspondant à une variation de 10 % de cette dernière [17], ce qui est remarquable si l'on considère le mécanisme même de la décharge.

Quand un photon d'assez grande énergie (de l'ordre de 5 électrons-volts) tombe sur la cathode C, il libère un électron qui est entraîné vers l'anode A par le champ intense qui règne entre A et C. Sur son trajet, il ionise les molécules du gaz et crée de nouveaux électrons qui, comme l'électron originel, créent eux aussi de nouveaux couples d'ions : le résultat serait donc l'établissement d'un courant définitif, si une grande résistance R, de l'ordre de plusieurs centaines de mégohms, placée à la sortie de la cathode, ne l'interrompait pratiquement dès sa création (10^{-5} sec). L'afflux positif y crée, en effet, malgré son extrême petitesse, une chute de tension assez grande pour que la d.d.p. appliquée soit momentanément insuffisante pour entretenir le courant initial. Cette d.d.p. reprend d'ailleurs la valeur

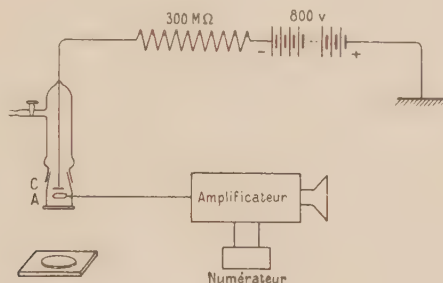


Fig. 18

voulue pour que la cellule soit de nouveau en état de fonctionner au bout d'un temps également très petit (de l'ordre de 10^{-4} sec).

Un montage à plusieurs étages permet d'amplifier considérablement le courant anodique; un haut-parleur rend audibles les décharges; un numérateur mécanique compte le nombre des décharges.

Des cellules, présentant les mêmes caractéristiques extérieures et préparées avec le même soin, peuvent avoir des sensibilités inégales; nous nous sommes servi nécessairement de cellules différentes car, avant la technique récente utilisée maintenant au laboratoire, la vie de ces dernières était très souvent très courte. Les résultats que nous donnons ci-après sont cependant cohérents dans chaque ordre de recherche, car nous avons eu soin d'utiliser des cellules d'une sensibilité de même ordre. Les nombres donnés sont rapportés à une cellule moyenne C. Les phénomènes que nous étudions se reproduisant fidèlement dans des conditions bien déterminées, il suffit avec chaque cellule X de reproduire la même expérience; le rapport du nombre de décharges $\frac{N_c}{N_x}$ (N_x étant obtenu pour cette même expérience) donne le facteur par lequel il faut multiplier les nombres trouvés avec X, pour qu'ils puissent s'intégrer aux résultats trouvés avec C.

II. — VARIATION DE L'ÉMISSION U.V. AVEC L'ÉPAISSEUR DE SEL

L'émission u.v. est certainement un phénomène de surface; il est évident qu'une couche même assez mince de sel absorbe tout ou partie du rayonnement. Nous avons recherché comment variait l'émission avec l'épaisseur. Nous avons été limité, toutefois, dans cette recherche, par l'intensité du phénomène lui-même et la sensibilité de la détection. Il aurait été souhaitable qu'on puisse opérer dans l'u.v. comme dans l'étude de l'ionisation, et, en particulier, qu'on puisse mesurer l'émission u.v. pour les très faibles épaisseurs homogènes que nous avons définies (chap. IV, § IV), avec lesquelles nous aurions pu, d'une part, mesurer l'absorption au moyen d'épaisseurs homogènes croissantes, et, d'autre part, rattacher d'une façon plus précise l'émission u.v. et la quantité d'eau fixée. La petitesse du phénomène étudié, la rapidité d'hydratation qui augmente à mesure que la couche diminue et l'indétermination du nombre de décharges rendent impossible toute mesure de cet ordre.

Les résultats que nous donnons ci-après concernent des variations de densité. Les disques utilisés ont été décrits au chapitre précédent (§ IV).

Les mesures faites sont résumées dans le tableau suivant; les nombres donnés Q sont corrigés du nombre de décharges à vide, obtenu par le dénombrement des tops 30 min. avant et 30 min. après les expériences. Nous avons ajouté :

1° le temps pendant lequel on a sommé les décharges (colonne 5);

2° le nombre de décharges Q_1 , rapporté à 1 mg de substance (colonne 6).

DISQUES	POIDS (mg)	D_0	Q	TEMPS (sec)	Q_1
1	0,7	0,08	280	15	385
2	1,5	0,16	634	30	424
3	7,6	0,85	886	45	117
4	16,2	1,8	1 158	105	72
5	33,8	3,75	1 309	180	39
6	58	6,45	1 475	210	25
7	81	9,0	1 640	210	20
8	170	18,9	2 105	270	12

Ce tableau amène les remarques suivantes :

1° le nombre de décharges croît continuellement avec la quantité de sel (fig. 19) : si l'on en excepte les premiers disques à recouvrement imparfait, on pourrait croire que, le phénomène d'émission u.v. étant, *a priori*, un phénomène de surface, celle-ci une fois définie (ce qui correspond à un enchevêtrement de cristaux bien étalés sur un substratum de cristaux identiques), le nombre de décharges

doive être constant. Pouvant difficilement admettre que l'émission puisse traverser plus ou moins partiellement une épaisseur toujours plus grande, on est amené à dire que l'augmentation du nombre de décharges provient d'une mobilité de la molécule d'eau qui permet, à mesure que la quantité de sel croît, la réhydratation possible d'un plus grand nombre de molécules de la couche superficielle. Ceci est à rapprocher du fait exposé chapitre II où l'on avait constaté, en étudiant les courbes d'hydratation, la déshydratation des couches superficielles au profit des couches profondes;

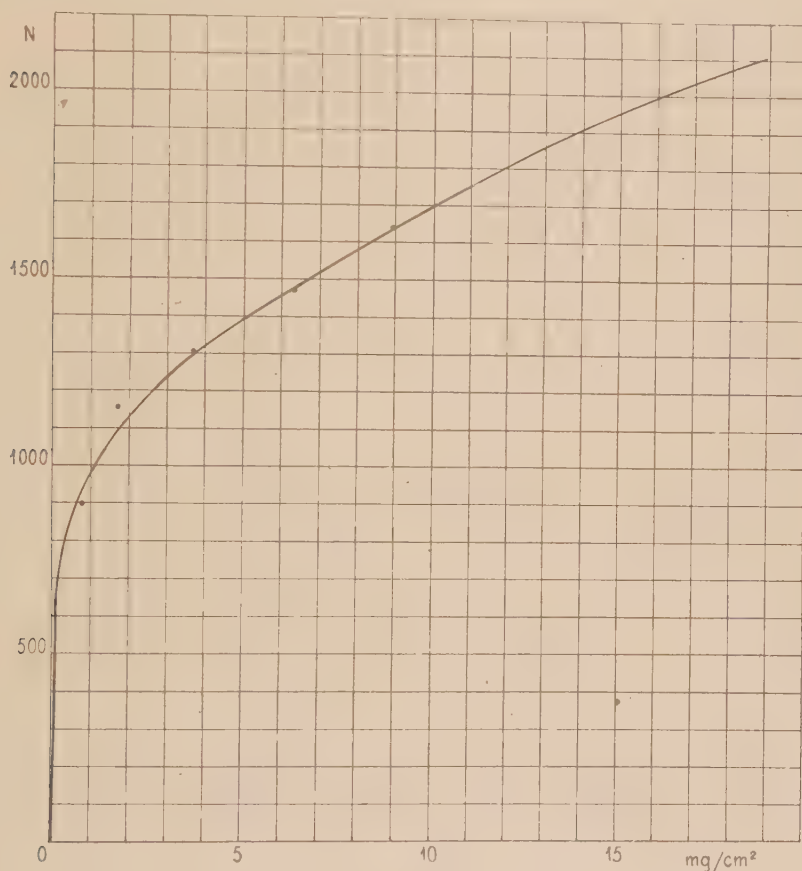


Fig. 19

2° la dernière colonne concerne l'émission Q_1 rapportée au même poids de substance; les deux premiers nombres amènent la même remarque que précédemment.

Quant aux Q_1 suivants, ils décroissent d'abord très vite, puis lentement. L'énorme décroissance initiale correspond au fait que, lorsqu'on passe d'une couche très mince ne renfermant que des cristaux isolés à une couche où les cristaux s'empilent, l'absorption et la diffusion de l'u.v. émis croît rapidement avec l'épaisseur;

3° si l'on compare les résultats du tableau précédent à ceux obtenus avec les mêmes disques dans l'étude du phénomène électrique on a, à première vue, des résultats dont l'allure générale est la même.

Nous ne nous attarderons pas à discuter point par point les écarts signalables, car, dès que l'épaisseur augmente, on ne peut comparer entre elles deux grandeurs qui, même s'il s'agit de deux manifestations dépendant d'un même phénomène, ne sont pas étudiées « par la même face ».

C'est pourquoi nous attachons une importance beaucoup plus grande au paragraphe suivant.

III. — VARIATIONS COMPARÉES DE L'ÉMISSION U.V. ET DE L'EFFET ÉLECTRIQUE PAR CHAUFFAGE PROLONGÉ DU PRODUIT

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'émission ionique, pendant l'hydratation du sulfate de quinine, ne subissait qu'une diminution relativement peu importante lorsqu'on passait d'une préparation récente à d'autres ayant subi des chauffages de plus en plus prolongés, ce qui nous avait fait conclure que le phénomène électrique ressortait d'un processus différent de l'émission lumineuse qui, pour les préparations correspondantes, suivait une loi de décroissance exponentielle. L'étude de l'émission u.v. des mêmes disques s'imposait car elle pouvait donner une réponse à l'alternative suivante :

— l'u.v. suit-il les mêmes variations que l'émission lumineuse, ce qui entraîne la conclusion que l'u.v. étudié est un lointain prolongement du spectre d'émission visible ? ou bien l'u.v. n'est-il que peu atteint par le chauffage, ce qui le rattache, au contraire, au phénomène électrique ?

Les disques utilisés, au point de vue de l'ionisation et de l'émission lumineuse, nous serviront donc encore dans l'expérience présente.

Cherchant la correspondance avec l'un ou l'autre des phénomènes qui caractérisent l'hydratation du sulfate de quinine, nous avons laissé de côté, dans cette étude, l'émission d'u.v. à la déshydratation.

Les disques ayant subi le chauffage préalable avant l'expérience, sont portés dans l'étuve à 120° et laissés 10 min. exactement; ils sont ensuite placés devant la fenêtre de la cellule sur un socle d'amiante qui empêche un refroidissement trop rapide.

Les expériences qui sont résumées dans le tableau ci-après n'ont pas toutes été faites avec la même cellule; les nombres donnés sont rapportés à la première d'entre elles, selon le principe exposé à la fin du premier paragraphe.

Nous avons ajouté aux résultats ceux précédemment acquis au chapitre IV que nous reproduisons simplement en omettant ceux qui, correspondant à des disques accidentés, n'ont pu faire l'objet des mesures présentes. Puis, dans une dernière colonne, le rapport des nombres représentant les deux effets.

NOMBRE DE JOURS DE CHAUFFAGE	EFFET u.v. (N)	QUANTITÉS LUES A L'ÉLECTRICITÉ (Q)	RAPPORT $\frac{N}{Q}$
0	1 097	270	3,80
2	1 050	266	3,80
4	1 074	287	3,60
8	917	232	3,95
12	858	182	4,75
14	883	179	4,90
11	875	185	4,71
22	840	173	4,85
24	850	176	4,82
26	829	165	5,02

On remarquera simplement que les variations sont assez irrégulières mais, par ce fait même, particulièrement évocatrices si l'on constate que :

1° dans les trois premiers jours, l'effet u.v. et l'émission électrique sont restés très sensiblement constants tous les deux ;

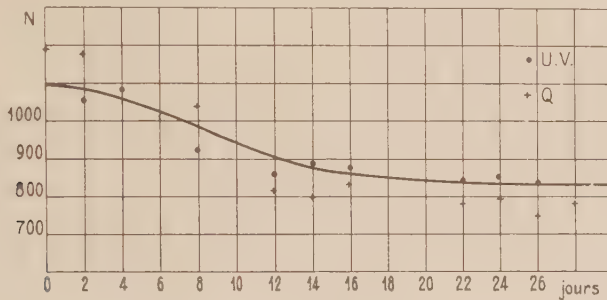


Fig. 20

2° la baisse s'effectuait pour les deux effets, principalement entre le sixième et le dixième jour ;

3° du douzième au vingt-sixième jour, la baisse était nettement plus lente et sensiblement parallèle pour les deux phénomènes.

Il y a donc parallélisme frappant entre l'ionisation et l'émission u.v. ; nous croyons que ces constatations nous permettent de donner une réponse nette à l'alternative posée au début de ce paragraphe : « L'émission u.v. se rattache au phénomène électrique. »

D'autre part, d'après les résultats exposés chapitre III, paragraphe V, on peut dire avec certitude que l'émission u.v. ne fait pas directement partie de l'émission lumineuse visible.

REMARQUE. — Sur le graphique résumant les expériences faites dans ce paragraphe (fig. 20), nous avons figuré par des croix les mesures relatives au phénomène électrique. Pour que les points correspondants puissent se comparer

à ceux concernant l'émission u.v., les nombres (en unités arbitraires), représentant les quantités d'électricité, on été multipliés par le facteur 4,42, moyenne des rapports $\frac{N}{Q}$: l'allure générale du phénomène électrique est bien celle de l'émission u.v., et, de plus, comme nous le disions, il est encore plus précieux, pour assurer la certitude des conclusions que nous avons tirées de cette étude, de constater que l'allure de la variation relative des deux phénomènes d'un point à l'autre du tracé sont très généralement dans le même sens.

Ceci nous permet légitimement de penser que, si nous avions eu le loisir d'étudier nos disques à chaque instant, comme nous l'avons fait pour le phénomène électrique, et faire les mêmes corrections légitimes pour établir le tracé dans ce cas, les nouveaux points représenteraient mieux la variation de l'émission u.v. et donneraient un parallélisme encore meilleur.

IV. — ÉTUDE COMPARATIVE DES ÉMISSIONS A L'HYDRATATION ET A LA DÉSHYDRATATION

Nous avons pu prouver dans l'étude de l'hydratation que l'émission lumineuse, au moment de la déshydratation, était un phénomène secondaire et devait être rattachée à une réhydratation momentanée. Dans les mesures que nous avons faites lors de l'émission u.v., nous avons constaté dans la presque totalité des disques de différentes épaisseurs un rapport à peu près constant, entre l'émission à l'hydratation (représentée par le nombre de décharges N_H) et l'émission à la déshydratation (N_D). Ceci paraît en contradiction avec l'hypothèse initiale; dans le cas de la légitimité de celle-ci, le quotient $\frac{N_D}{N_H}$ devrait tendre vers 0, quand l'épaisseur tend vers 0, les possibilités de réhydratation diminuant avec le nombre de molécules en présence. Nous avons pu toutefois constater, pour le disque de la plus faible densité que nous ayons pu utiliser, que le rapport était nettement plus petit que les autres. Il faudrait donc, pour légitimer notre hypothèse, prendre des densités inférieures à celles de ce disque. Mais, à ce moment, nous rencontrons les inconvénients dus à la mauvaise définition des nombres obtenus, par suite du doute s'attachant au nombre de décharges à vide et de la petitesse des phénomènes étudiés : les nombres de décharges qui y correspondent vont en diminuant, les erreurs relatives commises sur N_H et N_D deviennent considérables et leur quotient n'a plus de valeur expérimentale.

Au contraire, la constance du rapport observé pour la plupart des disques peut être expliquée, en conservant notre hypothèse : en effet, le rayonnement u.v. ne peut provenir que d'une couche d'épaisseur suffisamment petite pour qu'il ne soit pas absorbé (1). D'après nos expériences, cette épaisseur correspond à une densité comprise entre 0,08 et 0,16 mg par cm². Dès que cette épaisseur est nettement

(1) Ce qui ne veut évidemment pas dire que l'épaisseur émissive est celle d'une couche « uniforme » correspondant à la densité indiquée, ceci à cause de l'irrégularité réelle de la surface.

dépassée, les milieux sous-jacents sont soumis au processus réversible, et ceci, jusqu'à l'élimination des dernières molécules d'eau qui permettent l'émission d'u.v. apparemment due à cette déshydratation, et, en définitive, les expériences faites confirment l'existence de la réaction d'équilibre que nous avons imaginée; la constance du rapport entre molécules hydratées et déshydratées, qui se traduit ici par la constance du rapport entre les deux émissions, est une conséquence directe de la loi d'action de masse.

V. — VARIATION DU RAPPORT DES ÉMISSIONS A L'HYDRATATION ET A LA DÉSHYDRATATION AVEC L'INTENSITÉ DU CHAUFFAGE

La constante d'action de masse est fonction de la température. Il est donc intéressant de rechercher si le rapport entre les émissions à la déshydratation et l'hydratation varie avec celle-ci. On peut dire, un peu différemment que, s'il y a une réaction d'équilibre :



la lenteur du chauffage permettra l'augmentation du rapport $\frac{N_D}{N_H}$, la possibilité de la réaction dans le sens de la déshydratation étant plus grande, si le temps de chauffe est plus long.

On dispose de cellules du même type que celles utilisées précédemment, mais dont la stabilité est remarquable vis-à-vis de celles-là. De plus, le nombre de tops à l'obscurité, très faible, permet des déterminations meilleures.

Avec les disques de faible densité, on n'obtient qu'un nombre trop restreint de décharges pour en tirer des conclusions nettes; les nombres suivants concernent un disque de densité 9 mg :

INTENSITÉ DU CHAUFFAGE	N_D	N_H	$\frac{N_D}{N_H}$
1	51	258	0,197
1,5	52	331	0,157
2	44	360	0,122
3	37	351	0,105

Le rapport $\frac{N_D}{N_H}$ varie bien dans le sens inverse de l'intensité; quand la puissance dépensée dans le four amène une élévation plus rapide de la température, l'émission de déshydratation diminue, ce qui est en accord avec les prévisions; les expériences faites apportent un nouvel appui à l'hypothèse de base.

VI. — ESSAI DE RÉPARTITION SPECTRALE DE L'ÉMISSION U.V.

Etant donné la faiblesse de l'émission u.v., il est nécessaire d'avoir une source émettant d'une manière continue ce rayonnement. A cet effet, nous avons utilisé un plateau circulaire de 30 cm de diamètre, à la périphérie duquel est aménagée une rainure de 2 cm de large et de 1 cm de profondeur, dans laquelle on a étendu une couche de sulfate de quinine.

Le plateau tourne autour d'un axe vertical à une vitesse d'environ un tour en 15 minutes. Une partie fixe, occupant la surface d'un quadrant, constitue un four électrique. Celui-ci est calculé de façon à avoir, entre les deux mâchoires qui le composent et qui entourent le disque, une température avoisinant 120°. La lenteur de rotation du disque permet au sulfate de se déshydrater à peu près complètement pendant le passage dans le four. A 90° de la sortie de celui-ci, angle choisi de sorte que le disque soit alors à une température inférieure à 40°, est disposée une tuyère projetant perpendiculairement, aux bords de la rainure, un jet étroit d'air comprimé ayant préalablement barboté dans l'eau; sur une bande de quelques mm de largeur, le sulfate s'éclaire vivement.

Au-dessus du champ éclairé, se trouve la fente d'un monochromateur à optique de quartz dans laquelle entrera ainsi un rayonnement continu et constant, le sulfate entièrement réhydraté resservant après un nouveau chauffage au tour suivant, etc.

On espérait ainsi, avec le nombre de décharges, d'une part, et la courbe de sensibilité de la cellule, d'autre part, construire le spectre d'émission dans l'u.v. Malheureusement, les résultats obtenus ne nous ont pas permis de tracer une courbe caractéristique du rayonnement étudié : à la faiblesse de celui-ci se joint l'incertitude commise dans l'énumération des décharges. Nous retrouvons les difficultés signalées au paragraphe précédent : à mesure que le nombre de décharges par minute N dû à la cause étudiée décroît, l'importance du nombre de décharges à vide n_0 pendant le même temps croît. n_0 étant inconstant, les nombres qu'on peut prendre en considération sont ceux qui s'écartent de $\frac{1}{m} \sum n_0$ (m , nombre de minutes pendant lesquelles on a compté n_0). En supposant une fidélité moyenne de la cellule bien établie, les mesures pourraient être possibles dans un temps suffisamment long; mais les fluctuations des cellules utilisées à ce moment donnaient un n_0 variable et nous avons dû renoncer à une étude quantitative du phénomène.

Nous pouvons toutefois dire qu'il n'y a pas apparemment de longueurs d'onde privilégiées dans la totalité du domaine exploré, car, s'il semble bien qu'il y ait un nombre de décharges plus grand dans le voisinage de 2300 Å, la sensibilité du CuI présente un maximum dans cette région.

Nous ne renonçons d'ailleurs pas à obtenir le spectre d'émission u.v., en utilisant les cellules à grande fidélité et à n_0 négligeable qu'arrivent à fabriquer actuellement R. AUDUBERT et ses collaborateurs.

REMARQUE. — *Inaction du champ magnétique sur le rayonnement u.v.* — Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'avec un champ de quelques centaines de

gauss on courbait les ions émis pendant l'hydratation comme pendant la déshydratation. Bien que cela fût *a priori* bien probable, nous avons voulu nous assurer qu'un champ d'un même ordre de grandeur ou plusieurs fois supérieur ne modifiait pas l'émission u.v.

Le champ est ici produit par un électro-aimant entre les pièces polaires duquel passe le rayonnement. Au lieu du disque dont les dimensions ne se prêtaient pas à l'expérience, on a utilisé une rainure de 1 cm de large, 3 cm de long et de 1 mm de profondeur. L'émission dure plus de 4 min. On compare entre eux le nombre de tops recueillis en présence du champ et sans le champ, d'abord pendant toute l'émission; puis la somme des tops comptés de 30 en 30 sec. alternativement avec le champ et sans le champ; ce deuxième mode qui semble moins logique que le premier, étant cependant préféré, car il élimine les variations possibles de régime de la cellule d'une expérience à l'autre et la nécessité d'opérer dans des conditions géométriques et de chauffage identiques. Les nombres obtenus sont à leur tour additionnés. Comme le numérotage se fait en commençant tantôt avec le champ, tantôt sans le champ, la somme définitive obtenue est indépendante de la variation de l'émission pendant chaque expérience.

Le champ n'influe donc pas sur l'émission u.v.

VII. — RAPPORT DU NOMBRE DE PHOTONS U.V. ÉMIS AU NOMBRE DE MOLÉCULES HYDRATÉES

Pour calculer le nombre de photons u.v. émis par le sulfate, on est évidemment conduit à évaluer le flux reçu par la cathode du compteur.

Le disque est toujours disposé de façon que tous les segments de droite, qui joignent disque et cathode, ne rencontrent d'autre obstacle que le quartz fermant la cellule.

Le calcul du flux, donné en partie ci-dessous et en partie en note en fin d'ouvrage, peut sembler long et relativement compliqué pour l'usage immédiat que nous en faisons. Mais nous pensons l'utiliser ultérieurement avec des cellules dont la stabilité sera suffisante pour légitimer la précision des calculs.

Soient (*fig. 21*) :

- dS , un élément de surface du disque de rayon R à la distance r de l'axe commun;
- ds , un élément de surface de la cathode de rayon R' à la distance r' ;
- D , la distance disque-cathode;
- ρ , la distance séparant les deux éléments;

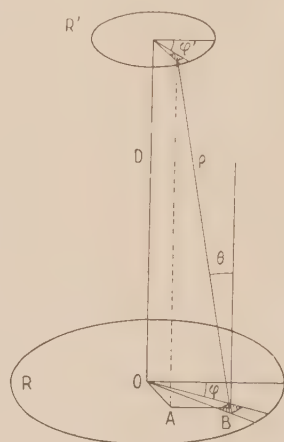


Fig. 21

- θ , l'angle de ρ avec la verticale;
 φ, φ' , les angles polaires des éléments dS, ds ;
 Φ , le flux émis par le disque et tombant sur la cathode à un facteur près.

$$d^2\Phi = \frac{dS ds \cos \theta}{\rho^2}.$$

Si :

$$r = \text{const}, \quad \varphi = \text{const}, \quad r' \text{ varie de } 0 \text{ à } R',$$

$$\varphi' \text{ varie de } 0 \text{ à } 2\pi;$$

$$d\Phi = dS \int_0^{R'} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \theta r' dr' d\varphi'}{\rho^2}.$$

Dans O A B :

$$\rho^2 \sin^2 \theta = r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos (\varphi' - \varphi).$$

Dans O A' B :

$$\rho \cos \theta = D,$$

$$\rho^2 = D^2 + r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos (\varphi' - \varphi),$$

$$d\Phi = dS \int_0^{R'} \int_0^{2\pi} \frac{Dr' dr' d\varphi'}{[r'^2 + r^2 + D^2 - 2 r r' \cos (\varphi' - \varphi)]^{\frac{3}{2}}}.$$

Dans le cas présent, on est conduit (voir note susdite) à utiliser, pour expression du flux :

$$\Phi = \frac{2\pi R^2 \pi R'^2}{D^2 + R^2 + D \sqrt{D^2 + R^2}} - \frac{3}{4} \frac{\pi R^2 \pi R'^2}{D^2} \left[\frac{D^3 R'^2}{(D^2 + R^2)^{\frac{3}{2}}} \right].$$

La question la plus importante est celle concernant la sensibilité absolue de la cellule. Les mesures nombreuses et délicates qui permettent d'y arriver nécessitent un long travail. Nous résumerons ici le principe de la méthode utilisée par MATTIER pour cette recherche.

La source énergétique de référence utilisée est un tube à hydrogène de CHALLONGE-LAMBREY; le récepteur, une pile thermo-électrique de MOLL étalonnée au moyen d'une lampe Hefner.

Le courant étant trop petit pour une mesure directe, on amplifie les faibles déviations du galvanomètre en transmettant l'image très éclairée donnée, par son miroir, sur un couple, en série sur un deuxième galvanomètre. On obtient ainsi la courbe de distribution énergétique du tube à hydrogène en fonction des longueurs d'onde.

On reçoit alors le rayonnement du tube dans le compteur, après l'avoir diminué dans le rapport 1 à 10^{-8} , au moyen d'une solution de bichromate de potassium dont on connaît bien la courbe d'absorption. On a ainsi la courbe de sensibilité spectrale de la cellule.

Le nombre de photons trouvés pour une décharge varie dans des proportions assez considérables avec la longueur d'onde et la cellule. Nous admettrons ici, après certaines mesures comparatives, que pour la cellule de référence dont nous nous sommes servi, le nombre moyen de photons parmi lesquels le photon déclenchant la décharge est de 8 000.

Connaissant, d'autre part, la portion du flux total émis par le sel, reçu par la cellule, on a donc le nombre total des photons émis dans le phénomène de l'hydratation.

Les préparations choisies pour ce calcul seront évidemment celles pour lesquelles il y a encore proportionnalité entre le nombre de photons reçus et la quantité de sel utilisée. Nous prendrons, par exemple, les nombres relatifs au disque 2, du paragraphe 2.

Nous utiliserons la formule (2), en remarquant que le second terme correspond seulement à deux unités sur le troisième chiffre significatif.

$$R = 1,7 \text{ cm}, \quad R' = 0,5 \text{ cm}, \quad D = 7 \text{ cm},$$

$$= \frac{2\pi \cdot 1,7^2 \cdot 0,5^2 \cdot 3,14}{7^2 + 1,7^2 + 7\sqrt{7^2 + 1,7^2}} = 0,0443\pi,$$

soit, en tenant compte du deuxième terme, $0,0440\pi$

Le rapport des photons reçus par la cathode à ceux émis par le sel est donc :

$$\frac{0,044\pi}{4\pi} = 0,011.$$

Le nombre total de photons émis par la préparation est donc :

$$\frac{8000}{0,011} = 7,27 \cdot 10^5 \text{ photons},$$

quand on enregistre seulement une décharge. Dans le disque considéré, nous observons 1 260 décharges, soit $9,16 \cdot 10^8$ photons.

Or, en exprimant la quantité de sel utilisé en molécule, nous avons, le poids moléculaire étant 782 :

$$\frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 0,0015}{782} = 11,6 \cdot 10^{17} \text{ photons}$$

pour une molécule-gramme.

Le nombre de molécules nécessaires pour émettre un photon sera :

$$\frac{11,6 \cdot 10^{17}}{9,16 \cdot 10^8} = 1,27 \cdot 10^9,$$

soit plus de 10^9 molécules.

On retrouve, précisé, le fait que nous avons déjà signalé, qu'un nombre extrêmement petit de molécules entre en jeu dans l'émission u.v. C'est ce qui peut expliquer l'échec des nombreux essais exposés au chapitre suivant. Il est en effet évident que, si les molécules actives possèdent des propriétés physiques les distinguant essentiellement des molécules qui ne le sont pas, le nombre de ces dernières, plus de un milliard de fois plus nombreuses, masque complètement les anomalies recherchées.

Si l'on ne dissocie pas, *a priori*, l'origine de l'émission visible et celle de l'émission u.v., on doit pouvoir expliquer la différence considérable qui existe expérimentalement quand on étudie les préparations chauffées, plus ou moins longtemps, et qui présentent, pour ces deux émissions, des différences considérables.

On peut penser que la couche superficielle est devenue plus ou moins imperméable, mais les molécules de cette couche sont capables de s'hydrater, et comme elles contribuent, pour la plus grande part, aux phénomènes électrique et u.v., ces derniers ne sont pas considérablement modifiés.

Il n'en est plus de même pour les radiations visibles : l'effet observé sur un échantillon non traité dépend non seulement de la couche superficielle, mais aussi, par suite de la transparence relative des cristaux, des couches inférieures.

Pour répondre à cette hypothèse, il suffit de voir que, si l'on supprime cette couche, l'on retrouve un phénomène lumineux augmenté. Nous avons fait l'essai avec les deux derniers échantillons qui, comme nous l'avons vu, ont une très faible luminescence. Après avoir retiré les deux disques de l'étuve, on ratisse la surface de l'un des disques pour retourner la couche dès que la luminescence se devine, l'autre disque servant de référence. Cette opération n'augmente en rien l'émission des éléments sous-jacents. L'hypothèse émise n'est donc pas valable. Au contraire, les expériences résumées au chapitre IV, paragraphe IX, donnent une explication satisfaisante de cette dissociation apparente des deux phénomènes.

VIII. — ÉMISSION U.V., ÉMISSION LUMINEUSE ET TRIBOLUMINESCENCE

L'hypothèse la plus simple et la plus naturelle, pour expliquer la présence d'u.v., est de le considérer comme un prolongement de la courbe d'émission lumineuse. Mais nous avons pu faire perdre, ou tout au moins avons pu réduire dans une proportion considérable, la propriété d'émission lumineuse par hydratation dans le visible; et nous avons vu que reprenant les mêmes échantillons, l'émission u.v. ne subissait, du premier au dernier échantillon, qu'une diminution hors de proportion avec la quasi-extinction de la luminescence visible et de la

triboluminescence. Ce fait, que nous n'attendions pas, s'oppose à l'hypothèse faite au début de ce paragraphe; il semble évident, en effet, que si l'u.v. est un prolongement de l'émission visible, la variation des deux émissions se fera dans le même rapport, ou selon une même loi, ou tout au moins une même forme de loi (ici $i = i_0 e^{-Kt}$) en pouvant admettre que la valeur de K puisse se trouver modifiée avec la longueur d'onde.

Il semble peu raisonnable de supposer que K puisse varier au point d'affaiblir l'exponentielle pour lui faire représenter, au bout d'un temps qui annule presque l'émission visible, une valeur peu différente de l'intensité u.v. initiale. L'allure même des variations observées ne donne d'ailleurs pas l'impression d'une variation exponentielle si atténuée soit-elle.

Il paraît donc impossible de concilier l'hypothèse, qui pourtant satisfait l'esprit, et les expériences que nous venons de rappeler, et il faut, par suite, détacher la présence d'u.v., de l'existence de l'émission lumineuse ainsi que de la triboluminescence.

Nous avons justement voulu voir si, dans un cas de forte triboluminescence par simple écrasement, il y avait émission d'u.v.

Nous avons opéré avec un sulfure de zinc triboluminescent à luminogène manganèse. Il est d'une telle luminosité qu'on voit, en plein jour, les éclairs jaune-orangé provenant de la rupture des cristaux. La brillance de ces éclairs était 10^4 à 10^5 fois supérieure à celle de la luminescence du sulfate de quinine.

Les cristaux étaient placés sur une platine à quelques centimètres au-dessous de la cellule. On comptait le nombre de tops par intervalles de 30 sec., alternant les comptages sans émission ou avec émission lumineuse; on provoquait cette dernière par écrasement du sulfure au moyen d'une lentille légèrement convexe en quartz.

Dans une première série d'observations, les nombres additionnés étaient, de part et d'autre, à peu près égaux, avec cependant un excès en faveur de l'émission lumineuse.

Dans une deuxième série de mesures faites avec une cellule particulièrement stable, ayant à l'obscurité un nombre de décharges très faible, nous n'avons obtenu aucune différence entre les totaux correspondants à l'émission et à la non-émission.

Dans une hypothèse que nous avons faite, M. CURIE et moi [21], on admet la possibilité de clivage entre des plans contenant des ions de même signe; les faces libres des éclats provoquent, à l'intérieur des fragments, des champs interioniques intenses correspondant à des énergies de plusieurs électrons-volts en corrélation avec les quanta lumineux émis dans la luminescence cristalline. L'expérience précédente permet de penser que les quanta émis ne sont toutefois pas assez grands pour provoquer une émission dans un domaine voisin de $2300 \text{ \AA}$.

On ne peut donc pas, moins encore que pour l'émission lumineuse, faire intervenir la triboluminescence pour expliquer l'émission u.v.

IX. — RÉSUMÉ DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS **AVEC LE SULFATE DE QUININE ET DIVERS AUTRES SELS**

1. — Nous avons rappelé, dans l'historique, que les différents auteurs ayant étudié l'ionisation du sulfate de quinine étaient arrivés à des conclusions contradictoires, en ce qui concerne les durées respectives de l'ionisation et de la fluorescence.

A plusieurs reprises, nous avons signalé que les divers phénomènes étaient certainement rattachés à l'hydratation et l'on était amené à penser qu'il devait exister un lien réel entre les différentes manifestations.

Nous avons ainsi, dans de nombreux cas, étudié, en fonction du temps et dans des conditions aussi identiques que possible, différentes préparations à ces divers points de vue.

On se rend facilement compte que la marche de l'hydratation (étudiée à la balance) est toujours très bien déterminée. Au contraire, le phénomène électrique est sujet à des variations (chap. IV, § VI) et la fluorescence n'est jugée qu'objectivement; par sa faiblesse, l'émission lumineuse peut ne pas être décelée par l'œil sans qu'on puisse pour cela nier son existence. Quant à la présence d'u.v., l'absorption par les couches épaisses explique un non-parallélisme quantitatif avec l'hydratation.

Nous donnons ci-dessous un tableau de nombres attachés à une suite de disques déjà utilisés (p. 33), en laissant de côté l'hydratation qui ne peut être étudiée dans les mêmes conditions :

DISQUES	DENSITÉS	TEMPS DE REFROIDISSEMENT AVANT LE PHÉNOMÈNE			DURÉE DU PHÉNOMÈNE		
		lumineux	électrique	u.v.	LUMINEUX	ÉLECTRIQUE	U.V.
1	0,08	—	3' 58"	4'	—	18"	15"
2	0,16	3' 55"	3' 41"	4'	15"	39"	30"
3	0,85	3' 15"	3' 20"	3' 30"	36"	51"	45"
4	1,8	3' 17"	3' 15"	3' 15"	1' 7"	1' 25"	1' 45"
5	3,75	3' 22"	3' 9"	3'	2' 9"	2' 5"	3'
6	6,45	3' 4"	3'	3'	3' 5"	2' 36"	3' 30"
7	9,0	2' 58"	2' 42"	2' 45"	4' 7"	3' 15"	3' 30"
8	18,9	2' 50"	2' 40"	2' 45"	6' 45"	4' 23"	4' 30"

Remarquons simplement que :

a) le seuil de perception de l'émission lumineuse est nettement en deçà de celui des phénomènes ioniques et u.v., ce qui peut expliquer que certains auteurs trouvent l'émission lumineuse plus courte que l'émission ionique;

b) au contraire, dès que l'épaisseur est de l'ordre de 10 mg/cm², l'absorption devient très importante : le phénomène lumineux dure, en apparence, plus longtemps que les deux autres, l'émission lumineuse seule traversant une couche assez épaisse;

c) par contre, les trois phénomènes, au refroidissement, se déclenchent avec un synchronisme assez satisfaisant pour qu'on puisse affirmer leur concomitance et leur intime liaison avec l'hydratation, le parallélisme de cette dernière avec l'ionisation ayant été établi d'autre part.

2. — Après avoir essayé tous les sels de quinine et ceux tirés du traitement des quinquinas (quinidine, cinchonine, cinchonidine) qu'a mis gracieusement à notre disposition la Société Armet de Lisle, nous avons pu constater qu'aucun autre, à part les sulfates de quinine et de cinchonine, ne donne les effets étudiés dans notre travail.

Nous résumons ici les résultats observés sur les deux corps précédents et leurs seuls isomères qu'on rencontre dans la nature :

SULFATE DE QUININE	SULFATE DE CINCHONINE
Fluorescence à la lumière de Wood	Fluorescence à la lumière de Wood
Fluorescence à l'hydratation	Fluorescence à l'hydratation
Émission u.v. à l'hydratation	Émission u.v. à l'hydratation
Effet ionique à l'hydratation	Effet ionique à l'hydratation
Triboluminescence faible	Triboluminescence plus forte
Hydratation 2,11 H ₂ O	Hydratation 2 H ₂ O

SULFATE DE QUINIDINE	SULFATE DE CINCHONIDINE
Fluorescence à la lumière de Wood	Fluorescence à la lumière de Wood
Fluorescence à l'hydratation (à peine décelable)	Pas de fluorescence à l'hydratation
Émission u.v. inexistante	Émission u.v. inexistante
Effet ionique nul	Effet ionique nul
Triboluminescence nulle	Triboluminescence nulle
Hydratation 2 H ₂ O	Hydratation 3 H ₂ O

CHAPITRE VI

RECHERCHES CONNEXES SUR LE SULFATE DE QUININE

I. — MESURE DES CHALEURS D'HYDRATATION

Nous avons mesuré la chaleur d'hydratation du sulfate de quinine pour la comparer à l'énergie u.v. Bien qu'il y ait une énorme disproportion entre les deux énergies, nous avons cependant pensé que le sulfate de quinine et les corps présentant les mêmes effets u.v. et ionique avaient peut-être des chaleurs d'hydratation beaucoup plus grandes que les corps analogues ne donnant pas ces effets. Ceci nous a conduit à reprendre les mesures faites sur le sulfate avec beaucoup plus de soin et mesurer, pour vérifier l'hypothèse faite, les chaleurs d'hydratation du sulfate de cinchonine qui présente les effets du sulfate de quinine u.v. et ionique et celles du sulfate de quinidine et de cinchonidine qui ne les présentent pas.

Les mesures calorimétriques ont été faites dans un vase Dewar; l'inconvénient de celui-ci est que son équivalent est mal connu, car les parois du vase n'étant pas bien conductrices, on ne sait trop quelle fraction de ses parois est intéressée à la variation de température de l'eau; une expérience de correction est donc nécessaire.

Enfin, pendant l'opération, il y a encore des échanges de chaleur entre le calorimètre et l'extérieur. Nous utilisons ici le procédé que nous avons établi à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique [18].

Après la mesure, on fait une expérience témoin en prenant un mélange d'eau et de mercure de même volume et de même capacité calorifique; la chaleur spécifique du mercure étant parfaitement connue, l'expérience témoin qu'on fait durer le même temps permet d'éliminer les facteurs douteux qui se trouvent être rigoureusement les mêmes dans les deux mesures.

On utilisait un thermomètre au 1/10. Les températures sont lues avec un viseur qui permet d'estimer le 1/100. Cette précision est nécessaire, les chaleurs mises en jeu étant toujours relativement faibles eu égard à la quantité de substance dont nous pouvons disposer.

La moyenne des résultats obtenus permet de dresser le tableau suivant des chaleurs d'hydratation rapportées à une molécule-gramme :

— sulfate de quinine	15 850;
— sulfate de quinidine	6 980;
— sulfate de cinchonine	5 320;
— sulfate cinchonidine	9 690.

Hydratation des substances étudiées.

L'anomalie constatée dans l'hydratation du sulfate de quinine, 2,41 H₂O et non 2 H₂O, se retrouverait-elle dans celle du sulfate de cinchonine et, au contraire, pour les isomères correspondants non doués d'effets, l'hydratation était-elle plus normale ?

Les mesures ont été conduites suivant les principes exposés au chapitre II. Les quantités de sel utilisées sont de l'ordre de 2 g. On observe, dans chaque cas, l'action prolongée du dessiccateur à Cl₂Ca, le temps de chauffe au delà duquel le sel conserve un poids rigoureusement constant, le poids retrouvé à l'air libre.

SULFATE DE QUINIDINE.

Poids utilisé	2,0189 g.
P.M. du sel anhydre	746.
P.M. du sel à 2 H ₂ O	782.
Action du Cl ₂ Ca (extrêmement faible)	0,9 mg en 24 h.
Après 2 h de chauffage à 120° : n'a perdu que 41,4 mg (soit moins de la moitié).	
Après 15 h	91,6.
Après 30 h	91,8.
Il y correspond	91,8 = 4,54 %, 2 018,9

ce qui correspond à 2 H₂O à 1 % près.

Si l'on considère l'eau perdue dans le dessiccateur comme faisant partie de l'hydratation normale :

$$\frac{92,7}{2018,9} = 4,59 \%,$$

soit un nombre très voisin de 4,60 % qui correspond exactement à 2 H₂O.

Pour les nouveaux corps étudiés, l'hydratation est donc de 2 H₂O comme pour le sulfate de quinine, sauf pour le sulfate de cinchonidine qui cristallise à 3 H₂O. A remarquer que pour celui-ci, comme pour le sulfate de quinidine, une chauffe beaucoup plus prolongée que pour les autres est nécessaire, pour arriver à une déshydratation complète.

On peut alors dresser aussi le tableau des chaleurs d'hydratation rapportées à la même quantité d'eau (2 H₂O) :

— sulfate de quinine	15 850 cal;
— sulfate de quinidine	5 980;
— sulfate cinchonine	5 320;
— sulfate de cinchonidine	6 460.

CONCLUSIONS. — Si la grandeur de la chaleur mesurée pour le sulfate de quinine est beaucoup plus grande que pour le sulfate de quinidine, ce qui contribuerait à justifier l'hypothèse émise au début de ce paragraphe, l'inverse qui se produit entre le sulfate de cinchonine et celui de cinchonidine l'infirmé.

Par ailleurs, l'anomalie d'une hydratation à nombre non entier de molécules d'eau ne paraît se retrouver pour aucune des trois autres substances.

II. — PHOTOCONDUCTIBILITÉ

A la suite des conclusions du chapitre précédent liant les effets u.v. et ionique accompagnant tous deux l'hydratation, il était indiqué de rechercher si, par simple illumination u.v. du sulfate de quinine hydraté, l'on retrouvait un effet d'émission électrique.

Nous avons fait des essais de photoconductibilité sur le sulfate en employant le dispositif classique : deux lames métalliques de 1 mm d'épaisseur sont fixées sur un bon isolant en laissant entre elles une rainure de 1 mm de largeur.

Le sulfate hydraté est tassé dans cette rainure; une des lames est placée à la tension, l'autre à l'électromètre. On mesure le temps de décharge entre deux divisions déterminées. Nous avons fait de nombreuses mesures, multiplicité nécessitée par l'existence de résultats longtemps contradictoires, contradictions qui provenaient en réalité de l'inconstance du courant de fuite. En particulier, la présence d'u.v. amenait des perturbations tout à fait indépendantes de l'effet recherché. Ayant pu réaliser cette constance indispensable, nous avons fait des mesures avec des tensions variant de 85 à 1 700 volts. On excitait soit par une lampe à incandescence de 200 watts, soit par une lampe à vapeur de mercure en quartz. Nous ne les exposerons pas en détail ici, car, en définitive, elles se résument en un résultat négatif.

Dans le domaine très étendu des radiations excitatrices, le sulfate de quinine ne présente pas le phénomène de photoconductibilité.

III. — EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

Dans le même ordre d'idée qui nous a fait rechercher la conductibilité possible du sulfate de quinine, nous avons également étudié l'influence de photons d'une énergie suffisante pour provoquer l'ionisation indépendamment de tout phénomène chimique.

L'appareil utilisé (*fig. 22*) est une chambre cylindrique à l'intérieur de laquelle, relié à une borne isolée, est un cadre de 15 mm de côté; ce sera l'anode,

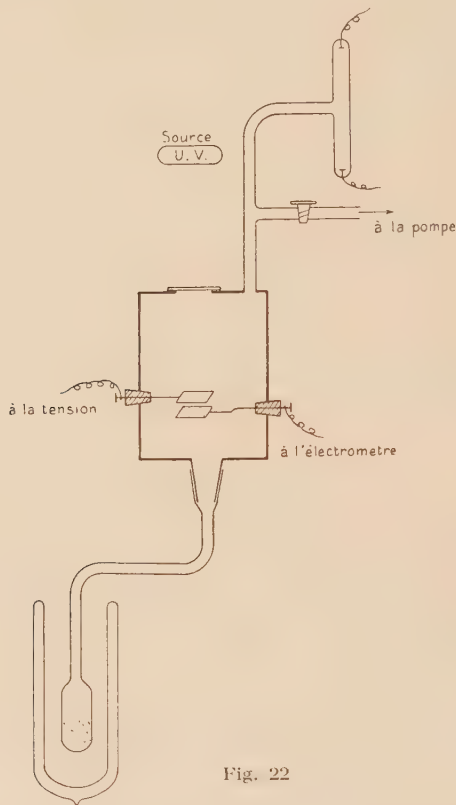


Fig. 22

portée à la tension donnée par le stabilovolt. A 5 mm du cadre, et parallèle à celui-ci, peut se fixer, à la deuxième borne isolée de la chambre, une lame carrée de même dimension. Cette lame en platine sera recouverte de sulfate hydraté, avant son introduction qui se fait par l'ouverture inférieure de l'appareil. Cette ouverture porte un rodage sur lequel s'adapte un large tube en pyrex. Dans la partie inférieure de ce tube destinée à être immergée dans l'air liquide, on introduit du charbon activé. La partie supérieure de la chambre est fermée dans la partie centrale par une lame de quartz. Enfin, un ajutage soudé conduit, d'une part, à la pompe, d'autre part, à un tube indicateur de vide. On constate qu'avec la pompe à huile et le charbon dans l'air liquide, le tube arrive à être rigoureusement obscur (on a atteint alors une pression inférieure à 10^{-5} mg Hg); d'ailleurs, une tension de 500 volts entre anode et cathode (1 000 V/cm) n'amène pas de mouvement de l'électromètre.

Les premiers essais ont été faits avec tout l'u.v. que laissait passer le quartz d'une lampe à vapeur de mercure. La partie médiane de celle-ci était en regard de la fenêtre et à 10 cm au-dessus; le régime de la lampe était maintenu constant, les résultats pouvant être grandement influencés par l'intensité de l'émission u.v.

On n'a pu, dans ces essais, retenir les chiffres obtenus, car, malgré le vide très poussé, le milieu devenait conducteur : cependant, on constatait que les courants correspondants étaient du même ordre de grandeur, que ce soit avec le sulfate de quinine, le sulfate de quinidine, le sulfate de calcium ou la cathode elle-même; le courant observé augmentait avec la tension appliquée et avec l'intensité passant dans la lampe.

Nous avons repris l'étude après interposition d'une solution de SO_4Cu à 1,5 %, placée dans une cuve en quartz sur une épaisseur de 9 mm : on absorbe tout l'u.v. au-dessous de 2 890 Å.

Les essais n'ont rien donné avec le sulfate irradié, le fil de Wülf restant immobile pendant 5 min., pour des champs allant jusqu'à 1 200 V/cm, tandis que l'électrode sans sulfate (Pt pur) donnait dans ce dernier cas 7,4 divisions pendant le même temps.

IV. — ÉLECTROLUMINESCENCE

Pour compléter les essais précédents, nous avons voulu voir si le sulfate de quinine ne donnerait pas lieu à l'effet d'électroluminescence pure sous l'action d'un champ alternatif (effet Destriau).

Dans ces essais, on fait un dépôt de quelques mg/cm² sur une plaque d'aluminium; le sel est noyé dans quelques gouttes de polystyrène qui, par évaporation, donne une couche isolante et dépourvue de gouttes d'air; sur la couche et autour du sel est adaptée une couronne de papier d'étain qui servira de deuxième électrode. Le tout est enserré entre deux épaisseurs de contreplaqué. La distance entre les deux électrodes est de l'ordre de 0,2 mm, les d.d.p. alternatives utilisées ont varié entre 500 et 1 500 volts potentiel, au-dessus duquel les effluves limitent la possibilité d'observation du phénomène. Les champs utilisés ont donc varié de 25 à 75 000 V/cm.

Nous n'avons jamais obtenu une luminescence visible, ni avec le sel hydraté, ni avec le sel anhydre. D'ailleurs, M. CURIE [19] rapporte l'effet Destriau à un déplacement d'électrons dans les bandes de conductibilité des cristaux, bandes qui n'existent pas dans les sels organiques à structure généralement non ionique.

V. — POUVOIR ROTATOIRE

Le sulfate de quinine, comme tous les dérivés de la quinine, et plus généralement tous les dérivés des alcaloïdes, sont doués du pouvoir rotatoire en solution à un degré plus ou moins considérable. R. LUCAS [20], en recherchant parmi de tels

composés des cristaux susceptibles d'être étudiés au point de vue de la piézo-électricité, tels que la biiodate de quinine, a énoncé que tout corps optiquement actif donne des cristaux piézoélectriques : les molécules actives présentent une polarité des atomes constitutifs qui, jointe à l'absence du centre de symétrie de la molécule, entraîne l'existence d'un moment électrique permanent. Il eût été intéressant de voir si les propriétés piézoélectriques du sulfate de quinine étaient particulièrement développées, mais la fragilité des cristaux s'opposait à une recherche de cet ordre.

Signalons que R. LUCAS a observé la piézoélectricité du sulfate basique de cinchonine, seul corps connu ayant les propriétés ioniques présentées par le sulfate de quinine.

Nous avons cherché alors à étudier le pouvoir rotatoire du cristal lui-même, pour essayer d'en déduire l'existence d'une polarité anormale pouvant entraîner les phénomènes exceptionnels étudiés.

Nous avons fait des dépôts de sulfate de quinine sur des lamelles de verre, qui, bien propres, permettaient des étalements de cristaux tels que ceux décrits au chapitre IV. En prenant des solutions aussi concentrées que possible, on a pu réaliser, en se servant des deux faces de la lamelle, des dépôts d'apparence cellulaire homogène d'un poids de 3,6 mg, ce qui correspond à une densité surfacique de 0,78 mg. Cette densité, évidemment très faible, est nécessaire pour que la transparence de la préparation permette des lectures polarimétriques aisées. Comme la déviation supposée doit être corrélativement très faible, nous avons fait une centaine de mesures avec la préparation et un nombre égal avec la lamelle nue : les deux totaux sont extrêmement peu différents.

Il n'est pas apparu ainsi de pouvoir rotatoire du sulfate de quinine hydraté solide, tout au moins dans la direction perpendiculaire au plan d'étalement des cristaux cellulaires, ce qui semble assez anormal.

Le sulfate de strychnine possède un pouvoir rotatoire sous la forme cristallisée (les deux tiers de celui du quartz). De plus, il présente des anomalies optiques, c'est-à-dire des contradictions entre la symétrie réelle du cristal et la symétrie de son ellipsoïde des indices quand on le chauffe, ce qui dépend sans doute de la modification de son état d'hydratation. Or, ce corps ne possède pas pendant ladite transformation de pouvoir ionisant comme le sulfate de quinine. Nous nous sommes assurés de ce dernier fait : nous avons préparé un disque de ce sel dans de bonnes conditions d'adhérence et nous avons étudié son refroidissement dans la chambre d'ionisation, comme nous l'avons fait pour le sulfate de quinine; toutefois, nous avons directement utilisé la plus haute tension que nous avons, et en réduisant la distance disque-tension à 5 mm : le champ appliqué était donc voisin de 6 000 V/cm. Nous n'avons observé, dans ce cas particulièrement favorable, aucune déviation de l'électromètre.

Nous pouvons donc conclure que le pouvoir rotatoire est indépendant de la cause ionisante que nous cherchions; car, même en attribuant un pouvoir rotatoire au sulfate de quinine, ce que nous n'avons pu déceler, le sulfate de strychnine, dont le pouvoir rotatoire est considérable, ne donne pas lieu à l'émission ionique.

VI. — INFLUENCE D'UN TEMPS PROLONGÉ DE CHAUFFAGE SUR LA FLUORESCENCE DU SULFATE HYDRATÉ A L'ÉTAT SOLIDE

Nous avons vu, au chapitre III, que l'influence prolongée du chauffage provoquait une diminution considérable de la luminescence d'hydratation. L'étude des faits exposés dans les chapitres suivants ne paraissait pas en accord avec les résultats obtenus ici : en effet, les lois de variations de l'émission u.v. et de l'ionisation, parallèles entre elles, étaient tout à fait différentes de la loi de variation de l'émission lumineuse et nous en avons conclu que l'émission u.v. ne fait pas directement partie de celle-ci.

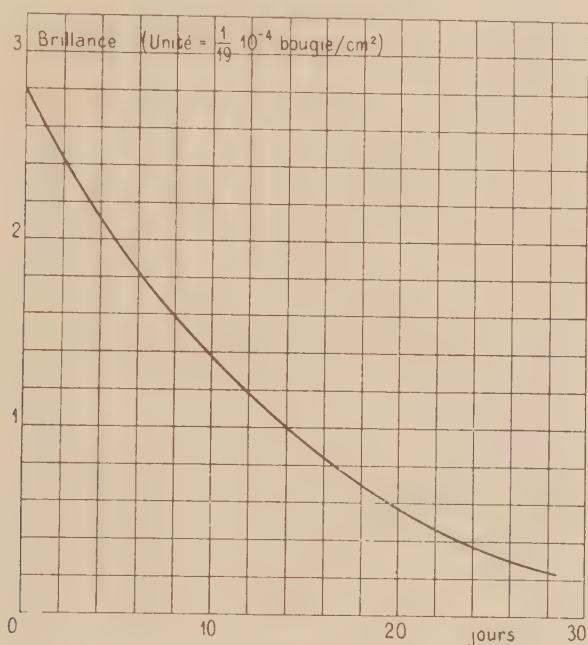


Fig. 23

Il semble cependant difficile de dissocier les deux phénomènes qui, l'un et l'autre, sont liés à l'hydratation, et de rattacher ainsi le phénomène lumineux à des molécules plus fragiles à la chaleur que celle auxquelles étaient attachées les émissions u.v. et ionique. C'est ce qui nous a conduits à considérer avec plus d'attention la fluorescence à l'état solide des échantillons longuement chauffés (nous avons déjà dit, chap. III, § V, qu'avec différentes radiations excitatrices, la variation relative de la fluorescence se retrouvait d'un échantillon à l'autre).

Nous avons donc étudié au nitomètre comment varie la fluorescence des disques étudiés précédemment, quand on les éclaire à la lumière de Wood. Les résultats obtenus sont représentés sur la courbe (fig. 23), où les nombres exprimés représentent des $\frac{1}{19} \cdot 10^{-4}$ bougie/cm².

L'allure de la décroissance observée est analogue à celle que nous avons constatée lors de l'étude de la luminescence d'hydratation. Toutefois, le rapport entre les nombres initial et final est ici bien moins grand que celui obtenu alors. Remarquons que les mesures présentes sont certes plus sûres, car elles sont toutes faites au nitomètre dans des conditions parfaitement stables et correspondent à des brillances qui, quoique faibles, sont des centaines de fois supérieures. On peut craindre, pour les autres, une incertitude d'autant plus grande que les mesures (assez grossièrement réalisées malgré tout) sont faites dans un domaine proche de celui de la limite de sensibilité de l'œil.

Retenons simplement la forte décroissance de la fluorescence pour un disque longuement chauffé et l'allure de la variation de cette décroissance. En conséquence, dans le phénomène de l'hydratation, une même cause excitatrice entraînera une luminescence très diminuée. On peut ainsi expliquer la différence considérable de l'allure des variations du phénomène de fluorescence à l'hydratation, d'une part, et de celle des deux autres, d'autre part.

CHAPITRE VII

RECHERCHE D'UNE EXPLICATION DES PHÉNOMÈNES ÉTUDIÉS

I. — EFFET LUMINEUX ET TRIBOLUMINESCENCE

On a déjà signalé qu'on pouvait être tenté de donner, comme explication du phénomène lumineux à l'hydratation, la triboluminescence qui serait liée à une variation possible de volume des cristaux pouvant entraîner leur rupture. Le fait qu'à la déshydratation qui devrait favoriser l'éclatement, on n'observe qu'un phénomène lumineux très atténué, rend assez fragile cette hypothèse. Comme nous l'avons montré au cours de notre travail, le phénomène observé à la déshydratation n'est dû qu'à une réhydratation momentanée : il est donc plus difficile encore d'admettre que la cause lumineuse soit due à la rupture des cristaux.

D'ailleurs, si l'on suit au microscope la déshydratation ou l'hydratation d'une couche de cristaux isolés, formée par dépôt d'une solution étendue sur le verre d'une lampe à incandescence, on ne constate aucune déformation du cristal.

Toutefois, lorsque l'observation se fait en couche épaisse, on peut constater sous le champ du microscope quelques mouvements de cristaux. Quoi qu'il en soit, la triboluminescence observée par écrasement mécanique des cristaux est loin de donner un phénomène lumineux comparable à celui qu'on observe dans l'hydratation.

S'il y a identité des spectres obtenus par hydratation et par écrasement mécanique, c'est simplement qu'on a la même excitation des molécules par des processus cependant différents donnant le spectre de fluorescence normal. Enfin, le fait que le valérianate de quinine donne une triboluminescence beaucoup plus intense que celle donnée par le sulfate et, par contre, ne donne à l'hydratation ni fluorescence, ni d'autre phénomène, est un argument supplémentaire pour penser que la triboluminescence ne peut expliquer le phénomène lumineux lié à l'hydratation du sulfate de quinine.

On est plutôt tenté de rapporter la fluorescence bleue d'hydratation à une absorption partielle du rayonnement u.v. d'hydratation, tout comme la lumière de Wood excite la fluorescence; il s'agit d'ailleurs probablement d'une perturbation électronique dans le noyau quinonique. Mais il est aussi possible que l'hydratation produise deux phénomènes énergétiques différents conduisant, l'un à l'émission u.v., l'autre à l'émission visible.

II. — CRISTALLOLUMINESCENCE

On pouvait être aussi tenté de considérer le phénomène lumineux comme une cristalloluminescence. On admit, autrefois, avec FRANZ [22], que les corps cristalloluminescents étant généralement triboluminescents, les deux phénomènes étaient identiques, mais on imagine mal un éclatement de cristaux accompagnant la cristallisation.

RACZ [23] a montré qu'il faut attribuer les phénomènes lumineux, accompagnant la cristallisation du NaCl, à des modes exceptionnels de formation des germes cristallins. Ce phénomène, qu'il étudie en détail lors de la formation de cristaux dans une solution saturée en présence de HCl, offre avec le nôtre des analogies marquées, dont la plus frappante est l'émission u.v., qu'il étudie avec le même dispositif que celui dont nous nous sommes servi. Nous croyions, par suite, en répétant avec le sulfate de quinine des expériences analogues, observer une fluorescence.

Nous avons fait deux séries d'expériences, les unes sur la cristallisation du sel hydraté, les autres sur la cristallisation du sel anhydre :

A. — Un gramme environ de sulfate hydraté est introduit dans un tube à essai qu'on remplit aux deux tiers d'alcool; le chauffage favorise la dissolution. Pour une telle concentration, le dépôt de sel, dans un temps relativement court, est impossible à la température ordinaire, mais la variation de solubilité avec la température étant assez considérable, la précipitation se fait rapidement en refroidissant par le mélange glace-sel.

L'observation se fait en pleine obscurité après avoir longtemps reposé la vue. On évite l'agitation du tube qui pourrait diminuer le phénomène.

Aucune émission lumineuse accompagnant la cristallisation ne fut ici observée.

B. — On dissout le sel anhydre dans de l'alcool absolu à chaud : la dissolution est nettement plus difficile. On examine attentivement la solution pendant et après le refroidissement : on n'observe aucun phénomène lumineux.

Après s'être assuré que du sel s'est déjà déposé, on introduit goutte à goutte de l'eau distillée, en quantité plus que suffisante, pour saturer l'alcool et hydrater le sel. Nous avons donc, dans cet essai, observé la formation des cristaux anhydres, l'hydratation de ces derniers et la formation conséquente des cristaux hydratés (déjà étudiée dans l'expérience précédente).

Dans aucune de ces cristallisations nous n'avons pu déceler d'émission lumineuse.

En définitive, la triboluminescence ne peut expliquer ni l'émission u.v., ni l'émission ionique et certainement pas l'émission visible, tout au moins en majeure partie. Par ailleurs, on n'a pas constaté d'émission de cristalloluminescence.

Nous devons donc faire appel à des considérations d'un tout autre ordre.

III. — HYPOTHÈSES ÉNERGÉTIQUES ET CHIMIQUES SUR LE RAYONNEMENT

1. — Soit Q la chaleur d'hydratation moléculaire; si l'on admet la possibilité d'un rayonnement de fréquence ν , l'énergie correspondante sera :

$$E = N h \nu.$$

Pour que cette fréquence soit émise, il faut que l'énergie fournie par la réaction soit supérieure à E . A la limite, on peut écrire l'égalité entre les deux énergies :

$$J Q = N h \nu,$$

correspondant donc à une longueur d'on

$$\lambda = \frac{N h c}{J Q}.$$

En nous servant de la valeur trouvée pour la chaleur d'hydratation, on en tire :

$$\lambda = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \times 6,55 \cdot 10^{-27} \times 3 \cdot 10^{10}}{4,18 \times 15850 \times 10^7} = 1,8 \mu.$$

La majeure partie de l'émission possible se fait donc dans l'infra-rouge. Nous sommes donc extrêmement loin de l'u.v. étudié au chapitre V.

Considérons pour un instant l'émission u.v. comme le prolongement de l'émission lumineuse visible. Cherchons la proportion de molécules capables d'émettre du 2500 Å, c'est-à-dire d'énergie 2 W, en désignant par W l'énergie du quantum 5000 Å, ordre de grandeur de l'émission lumineuse moyenne émise dans l'hydratation.

Le rapport entre les nombres de molécules possédant ces deux énergies est :

$$\mathcal{R} = \frac{e^{-\frac{2W}{\frac{R}{N}T}}}{e^{-\frac{W}{\frac{R}{N}T}}} = e^{-\frac{W}{\frac{R}{N}T}},$$

avec :

$$W = h \nu = \frac{6,55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ ergs.}$$

D'autre part :

$$\frac{R}{N} T = \frac{8,3 \cdot 10^7 \cdot 292}{6,06 \cdot 10^{23}} \approx 4 \cdot 10^{-14},$$

$$\mathcal{R} = e^{-100} = 10^{-43},$$

c'est-à-dire qu'on ne devrait pas pouvoir mettre expérimentalement en évidence cette émission u.v. On ne saurait donc admettre cette dépendance des deux émissions.

Nous retrouvons ici une conclusion à laquelle nous avons été amené par la comparaison des émissions visible et u.v. d'une suite de disques ayant subi un chauffage plus ou moins prolongé.

2. — Au point de vue de l'u.v. émis, il est intéressant de connaître le « rendement énergétique » de la réaction : c'est par définition le rapport entre l'énergie u.v. totale émise par molécule-gramme de sel hydraté et la chaleur de réaction. Nous avons, en effet, déterminé, à la fin du chapitre V, qu'il n'y avait qu'une molécule sur 10^9 environ pour émettre un photon. Le rendement énergétique est donc :

$$\frac{6 \cdot 10^{14} \cdot 8 \cdot 10^{-12}}{4,18 \cdot 15850 \cdot 10^7} \neq 7,2 \cdot 10^{-9}.$$

Il est curieux de constater un ordre de grandeur analogue, dans le rendement des émissions u.v. qui apparaissent dans de nombreuses réactions chimiques. Ici, comme là, il nous faut faire intervenir des molécules activées à grande énergie et émettre des hypothèses sur la nature de ces groupements activés.

Il est à remarquer qu'ici la température est basse. Dans les flammes, on observe bien des émissions u.v. et ionique intenses, mais l'énergie moyenne des molécules est beaucoup plus grande, la température étant plus élevée. Cependant, il semble nécessaire, pour les flammes aussi, de supposer l'intervention de molécules activées, l'énergie moyenne de translation $\frac{3RT}{2N}$ des molécules étant encore très nettement inférieure à l'énergie des quanta lumineux.

Cependant, dans une note récente, MM. SAENGER, GOERCKE et ME BREDT (C.R. 230, p. 949, 1950) indiquent un autre mécanisme possible pour la luminescence et l'ionisation dans les flammes :

— ils admettent qu'après une réaction chimique exothermique, la majeure partie de l'énergie disponible passe tout d'abord sur les degrés de liberté de translation. Au bout de dix chocs environ subis en moyenne par molécule, on a la répartition de Maxwell pour les seules énergies de translation; au bout de mille chocs, l'énergie disponible se répartit aussi sur les autres degrés de liberté (rotation, oscillation, etc.). Ainsi, entre dix et mille chocs après la réaction, le nombre de molécules d'énergie de translation assez élevée pour qu'elles puissent exciter ou ioniser, serait bien plus notable qu'après l'établissement de l'équilibre définitif.

3. — En fait, on ne connaît qu'imparfaitement le mécanisme des réactions en général, les conditions dans lesquelles les molécules sont activées et les circonstances dans lesquelles les molécules actives se transforment chimiquement. On est réduit à concevoir dans chaque cas particulier des mécanismes possibles.

Nous pouvons difficilement ici appliquer la théorie d'Arrhénius dans laquelle la température joue un rôle essentiel.

Supposons que, dans la réaction d'hydratation, il se produise très généralement la formation d'un composé hypothétique $X \cdot H_2O$:



et que, exceptionnellement, nous ayons la réaction inverse, mais dans laquelle le H_2O a pris une activation particulière :



(C'est l'analogie de l'activation thermique d'Arrhénius.)

Le H_2O activé permet à un autre $X \cdot H_2O$ de (1) d'entrer en réaction pour fournir le composé définitif :



l' H_2O activé transformant ensuite une molécule de $X \cdot H_2O$, etc.

Ainsi s'amorce une chaîne dans laquelle, par l'intermédiaire du H_2O activé, la réaction d'hydratation se poursuit.

Après un grand nombre d'hydratations, l' H_2O se désactive et donne :



fin normale de la chaîne.

Nous sommes dans un cas semblable à celui traité par R. AUDUBERT [24] qui explique d'une façon analogue l'émission d'u.v. dans la combustion du carbone, par la formation intermédiaire du complexe C_3O_4 et la réaction en chaîne qui fait décomposer successivement les C_3O_4 , par l'intermédiaire d'un CO_2 activé.

L'hypothèse de la réaction en chaîne a ceci d'attrayant qu'elle permet d'expliquer l'extrême petitesse du nombre de quanta émis vis-à-vis du nombre de molécules réagissantes.

4. — Le symbole $X \cdot H_2O$, attribué au corps hypothétique intermédiaire, fait ressortir le groupement hydroxonium (H_3O). La raison qui nous le fait introduire est que la formation d' H_3O permet d'expliquer des quanta élevés. En effet, on sait que, s'il s'agit d'ions gazeux :



ce qui correspond à une énergie de sept électrons-volts et à une radiation de $1\,900 \text{ \AA}$. On peut supposer que, dans l'hydrate, l'énergie soit du même ordre de grandeur, ce qui expliquerait facilement l'émission u.v. $2\,350 \text{ \AA}$.

Cette possibilité de réaction ionique doit d'ailleurs être particulière à la constitution même de la molécule de sulfate de quinine basique, du fait que le sulfate de quinidine ne donne pas l'effet. Il est certain que ces deux corps ont certaines propriétés physiques et chimiques différentes; le fait, pour le sulfate de quinidine, de ne pas présenter de caractère de basicité et d'être soluble dans le chloroforme, tandis que le sulfate de quinine ne l'est pratiquement pas, suffirait

à le prouver. On peut donc envisager, dans la molécule de ce dernier, l'influence des atomes voisins de l'azote quinuclidique sur lequel se fixe l'acide sulfurique, pour modifier la stabilité de l'édifice moléculaire et permettre par l'intervention d'un H labile, la réaction fortement exothermique précédente ou une réaction analogue.

Cette action pourrait ainsi se produire sur les OH liés sur l'azote quinuclidique qui communique au sulfate sa légère basicité et dont la proximité, dans le cas des sulfates de quinine et de cinchonine, permettrait l'élimination d' H_2O et l'ionisation concomitante.

Quant à cette dernière possibilité, elle n'est pas expliquée à première vue par la chaleur de réaction, développée dans la formation de l'hydroxonium, qui permet cependant une explication de l'émission u.v. En effet, l'ionisation de la molécule d'eau exige, à l'état de vapeur, une énergie de 13 e-v, ce qui correspond à une émission quantifiée dans l'u.v., de Lyman (900 Å), et à une énergie réactive de 353 kilocalories, plus de deux fois supérieure à la chaleur de formation envisagée pour le composé d'hydroxonium. Il faudrait simplement admettre, pour que l'hypothèse envisagée soit valable que, à l'intérieur de la molécule, l'ionisation de l'eau puisse se faire beaucoup plus facilement qu'à l'état isolé.

Si l'on suppose en outre que l'u.v., émis lors de l'hydratation d'une molécule, est réabsorbé avec une très forte probabilité par cette molécule elle-même (peut-être par l'eau qui vient d'être fixée) aux fins d'ionisation, on explique que le nombre d'ions libérés peut être beaucoup plus grand que le nombre de photons u.v. observables. On rend compte, du même coup, de la minceur de la couche ionisée au-dessus du sulfate de quinine, les ions étant émis à très faible vitesse.

Sinon, comme on est amené à considérer l'u.v. observé comme une queue d'une émission de bien plus courte longueur d'onde, il faut envisager une énergie réactive plus élevée pour la formation du composé hydroxonium que nous avons supposé.

REMARQUE. — L'anomalie de l'hydratation $2,11 \text{ H}_2\text{O}$ nous avait, un moment, suggéré la fixation même du radical hydroxonium, les 4,83 % du poids moléculaire du sulfate hydraté correspondant à peu près exactement à deux molécules dudit groupement. Le fait que cette anomalie ne se retrouve pas dans le sulfate de cinchonine qui, seul, jouit dans son hydratation des propriétés exceptionnelles du sulfate de quinine, fait rejeter cette hypothèse.

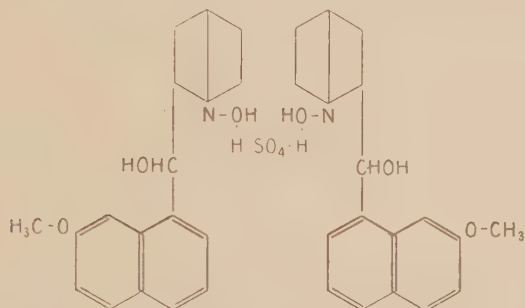
Nous croyons qu'il est plus légitime de penser à une hydratation partielle de la fonction alcool, se produisant seulement dans le sulfate de quinine par suite de la position dégagée des OH alcooliques.

La conception de la proximité des OH fixés sur l'azote du noyau quinuclidique, que nous avons émise dans le paragraphe précédent et celle que nous émettons dans la présente remarque, pourraient se résumer dans la représentation schématique ci-après des trois corps les plus voisins.

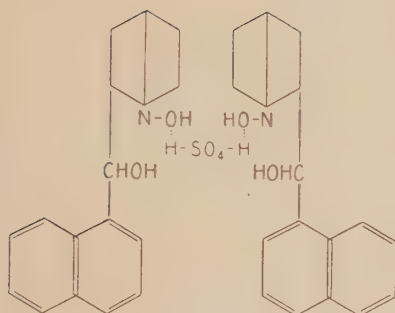
5. — M. DAUDEL et ses collaborateurs m'ont fait, tout dernièrement, remarquer qu'on pourrait envisager l'existence d'un très petit nombre de molécules de sulfate

de quinine dans un état de dimérisation. L'hydratation du sulfate pourrait entraîner la dissociation du dimère ainsi formé, et l'énergie libérée produire une émission u.v., celle-ci restant l'émission fondamentale à considérer.

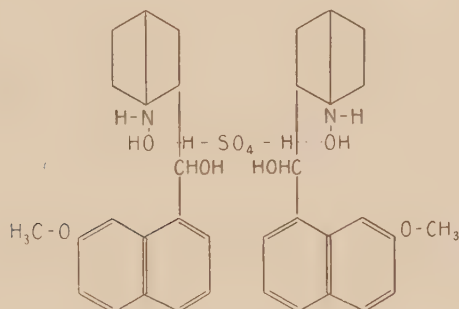
Cette hypothèse explique, en particulier, la nécessité du sel basique pour que la dimérisation soit possible et l'importance d'avoir un isomère déterminé : celui qui permet la superposition des molécules.



Sulfate de quinine



Sulfate de cinchonine



Sulfate de quinidine

IV. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans les recherches sur l'hydratation et les phénomènes accompagnant l'hydratation du sulfate de quinine, nous avons montré que :

1° L'hydratation du sulfate basique de quinine correspond à la fixation de 2,41 H₂O, alors que pour les sulfates de quinidine, cinchonine, cinchonidine, l'hydratation correspond bien à un nombre entier de molécules d'eau (on propose dans le dernier chapitre une explication de ce fait);

2° L'épaisseur de la couche ionisée au-dessus du sulfate de quinine est de l'ordre du millième de millimètre dans l'air à la pression atmosphérique et confirmé qu'il s'agit bien de petits ions des deux signes, animés de faibles vitesses (emploi d'une chambre d'ionisation convenablement agencée et aussi action d'un champ magnétique);

3° en plus de l'effet ionique et de l'émission visible de fluorescence bleue, il existe une émission u.v. lointaine (emploi de photocompteurs sensibles dans le domaine 2 200 et 2 500 Å);

4° l'effet lumineux, l'émission d'ultra-violet, le phénomène ionique, sont rigoureusement liés à l'hydratation du sulfate de quinine;

5° il y a un parallélisme entre l'émission ultra-violette et l'ionisation, ce qui semble démontrer que l'ultra-violet est responsable de celle-ci, l'ionisation portant probablement sur la molécule de sulfate de quinine lors de son hydratation;

6° la seule réaction chimique qui entre en jeu est l'hydratation, les phénomènes analogues observés à la déshydratation sont en réalité dus à une réhydratation momentanée;

7° de toutes les substances étudiées, seul le sulfate de cinchonine présente un ensemble de phénomènes analogues, alors que les sulfates de quinidine (isomère optique de la quinine), de cinchonidine, de strychnine, ne les présentent pas;

8° l'émission d'un ion correspond à une hydratation d'environ 10 millions de molécules, celle d'un photon u.v. (décelable au photocompteur) à 1 milliard de molécules et celle d'un photon lumineux à 10 millions de molécules;

9° dans les diverses hypothèses que l'on peut envisager pour rendre compte de ces phénomènes, hypothèses de triboluminescence et de cristalloluminescence, et hypothèses d'énergétique moléculaire, ce sont ces dernières, envisageant des composés intermédiaires instables ou des molécules activées, qui apparaissent les plus satisfaisantes mais bien difficiles à préciser.

Je remercie profondément ici, mon maître M. CURIE, qui m'a prodigué ses conseils et qui m'a encouragé à finir un travail interrompu à plusieurs reprises par suite de circonstances indépendantes de ma volonté; M. AUDUBERT, qui m'a aussi généreusement ouvert son laboratoire et m'a toujours accueilli avec une indulgente estime, et ses collaborateurs qui m'ont initié à la technique de comptage des photons ultra-violets.

NOTE

Rappelons que l'expression différentielle du flux était :

$$d\Phi = dS \int_0^{R'} \int_0^{2\pi} \frac{Dr' dr' d\varphi'}{[r'^2 + r^2 + D^2 - 2rr' \cos(\varphi' - \varphi)]^{\frac{3}{2}}}$$

L'intégration directe conduit à une intégrale elliptique. Nous allons effectuer une intégration approchée. Les termes du dénominateur, toujours petits, sont :

$$- 2rr' \cos(\varphi' - \varphi) + r'^2.$$

On va donc développer en série et on ordonnera par rapport à r' . On poussera le développement jusqu'aux termes r'^4 qui ne seront pas annulés dans l'intégration par rapport à φ' :

$$\begin{aligned} \frac{Dr' dr' d\varphi'}{[D^2 + r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\varphi' - \varphi)]^{\frac{3}{2}}} &= \frac{Dr' dr' d\varphi'}{(D^2 + r^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{[-2rr' \cos(\varphi' - \varphi) + r'^2]}{D^2 + r^2} \right. \\ &+ \frac{15}{9} \frac{[-2rr' \cos(\varphi' - \varphi) + r'^2]^2}{(D^2 + r^2)^2} - \frac{35}{16} \frac{[-2rr' \cos(\varphi' - \varphi) + r'^2]^3}{(D^2 + r^2)^3} \\ &\left. + \frac{165}{128} \frac{[-2rr' \cos(\varphi' - \varphi) + r'^2]^4}{(D^2 + r^2)^4} + \dots \right\}. \end{aligned}$$

La valeur moyenne de $\cos(\varphi' - \varphi)$ étant nulle dans un intervalle d'amplitude 2π , les termes en cosinus donnent zéro dans l'intégration par rapport à φ' ; de même les termes contenant les puissances impaires de $\cos(\varphi' - \varphi)$.

La valeur moyenne de $\cos^2(\varphi' - \varphi)$ est $\frac{1}{2}$, celle de $\cos^4(\varphi' - \varphi)$ est $\frac{3}{8}$. Donc, en n'allant pas au delà des termes en r'^4 , on aura, après intégration par rapport à φ' :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi Dr' dr'}{(D^2 + r^2)^{\frac{3}{2}}} &\left[1 - \frac{3}{2} \frac{r'^2}{D^2 + r^2} + \frac{15}{4} \frac{r^2 r'^2}{(D^2 + r^2)^2} + \frac{15}{8} \frac{r'^4}{(D^2 + r^2)^2} \right. \\ &\left. - \frac{105}{8} \frac{r^2 r'^4}{(D^2 + r^2)^3} + \frac{495}{64} \frac{r^4 r'^4}{(D^2 + r^2)^4} + \dots \right]. \end{aligned}$$

En vue de l'intégration par rapport à r , faisons disparaître r des numérateurs par les identités :

$$r^2 \equiv (r^2 + D^2) - D^2,$$

$$r^4 \equiv (r^2 + D^2)^2 - 2 D^2 (r^2 + D^2) + D^4.$$

Le crochet devient :

$$\begin{aligned} & \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r'^2}{D^2 + r^2} + \frac{15}{4} \frac{r'^2}{D^2 + r^2} - \frac{15}{4} \frac{D^2 r'^2}{(D^2 + r^2)^2} + \frac{15}{8} \frac{r'^4}{(D^2 + r^2)^2} \right. \\ & - \frac{105}{8} \frac{r'^4}{(D^2 + r^2)^2} + \frac{105}{8} \frac{D^2 r'^4}{(D^2 + r^2)^3} + \frac{495}{64} \frac{r'^4}{(D^2 + r^2)^2} \\ & \left. - \frac{495}{64} \frac{r'^4 \cdot 2 D^2}{(D^2 + r^2)^3} + \frac{495}{64} \frac{r'^4 D^4}{(D^2 + r^2)^4} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Groupant les termes semblables :

$$\begin{aligned} & \left[1 + \frac{9}{4} \frac{r'^2}{D^2 + r^2} - \frac{15}{4} \frac{r'^2 D^2}{(D^2 + r^2)^2} - \frac{225}{64} \frac{r'^4}{(D^2 + r^2)^2} \right. \\ & \left. - \frac{75}{32} \frac{r'^4 D^2}{(D^2 + r^2)^3} + \frac{495}{64} \frac{r'^4 D^4}{(D^2 + r^2)^4} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Multiplions par $\frac{2\pi D r' dr'}{(D^2 + r^2)^2}$ et intégrons par rapport à r' :

$$\begin{aligned} & \frac{\pi D R'^2}{(D^2 + r^2)^2} + \frac{9}{8} \frac{\pi D R'^4}{(D^2 + r^2)^2} - \frac{15}{8} \frac{\pi D^3 R'^4}{(D^2 + r^2)^2} - \frac{75}{64} \frac{\pi D R'^6}{(D^2 + r^2)^2} \\ & - \frac{25}{32} \frac{\pi D^3 R'^6}{(D^2 + r^2)^2} + \frac{165}{64} \frac{\pi D^5 R'^6}{(D^2 + r^2)^2} + \dots \end{aligned}$$

Pour finir, multiplions par $dS = r dr d\varphi$.

Remarquons que l'intégration par rapport à φ est immédiate et revient à multiplier par 2π .

L'élément différentiel du flux est donc :

$$\begin{aligned} & \pi^2 D R'^2 (D^2 + r^2)^{-\frac{3}{2}} 2r dr + \frac{9}{8} \pi^2 D R'^4 (D^2 + r^2)^{-\frac{5}{2}} 2r dr \\ & - \frac{15}{8} \pi^2 D^3 R'^4 (D^2 + r^2)^{-\frac{7}{2}} 2r dr - \frac{75}{64} \pi^2 D R'^6 (D^2 + r^2)^{-\frac{7}{2}} 2r dr \\ & - \frac{25}{32} \pi^2 D^3 R'^6 (D^2 + r^2)^{-\frac{9}{2}} 2r dr + \frac{165}{64} \pi^2 D^5 R'^6 (D^2 + r^2)^{-\frac{11}{2}} 2r dr + \dots \end{aligned}$$

L'intégration est immédiate entre 0 et R :

$$\Phi = \pi^2 D R'^2 \left[\frac{(D^2 + r^2)^{-\frac{1}{2}}}{-2} \right]_0^R + \frac{9}{8} \pi^2 D R'^4 \left[\frac{(D^2 + r^2)^{-\frac{3}{2}}}{-2} \right]_0^R - \frac{15}{8} \pi^2 D^3 R'^4 \left[\frac{(D^2 + r^2)^{-\frac{5}{2}}}{-2} \right]_0^R \\ - \frac{75}{64} \pi^2 D R'^6 \left[\frac{(D^2 + r^2)^{-\frac{5}{2}}}{-2} \right]_0^R - \frac{25}{32} \pi^2 D^3 R'^6 \left[\frac{(D^2 + r^2)^{-\frac{7}{2}}}{-2} \right]_0^R + \frac{165}{64} \pi^2 D^5 R'^6 \left[\frac{(D^2 + r^2)^{-\frac{9}{2}}}{-2} \right]_0^R + \dots$$

Soit :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= 2 \pi^2 D R'^2 \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D^2 + R^2} \right) + \frac{3}{4} \pi^2 D R'^4 \left[\frac{1}{D^3} - \frac{1}{(D^2 + R^2)^{\frac{3}{2}}} \right] \\ &- \frac{3}{4} \pi^2 D^3 R'^4 \left[\frac{1}{D^5} - \frac{1}{(D^2 + R^2)^{\frac{5}{2}}} \right] - \frac{15}{32} \pi^2 D R'^6 \left[\frac{1}{D^5} - \frac{1}{(D^2 + R^2)^{\frac{5}{2}}} \right] \\ &- \frac{25}{112} \pi^2 D^3 R'^6 \left[\frac{1}{D^7} - \frac{1}{(D^2 + R^2)^{\frac{7}{2}}} \right] + \frac{55}{96} \pi^2 D^5 R'^6 \left[\frac{1}{D^9} - \frac{1}{(D^2 + R^2)^{\frac{9}{2}}} \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

Les trois premiers termes qui sont les principaux s'écrivent :

$$(2) \quad \frac{2 \pi R^2 \cdot \pi R'^2}{D^2 + R^2 + D \sqrt{D^2 + R^2}} - \frac{3}{4} \frac{\pi R^2 \cdot \pi R'^2}{D^2} \left[\frac{D^3 R'^2}{(R^2 + D^2)^{\frac{5}{2}}} \right].$$

Pour évaluer les termes correctifs suivants, plaçons nous dans le cas où R est assez petit devant D.

On trouve ainsi les termes approximatifs :

$$- \frac{75}{64} \pi^2 R^2 \left(\frac{R'}{D} \right)^6 - \frac{75}{112} \pi^2 R^2 \left(\frac{R'}{D} \right)^6 + \frac{165}{64} \pi^2 R^2 \left(\frac{R'}{D} \right)^6.$$

soit :

$$\frac{165}{224} \frac{\pi R^2 \cdot \pi R'^2}{D^2} \left(\frac{R'}{D} \right)^4.$$

On a mis en évidence la valeur limite $\frac{\pi R^2 \cdot \pi R'^2}{D^2}$ correspondant au cas où les surfaces S et s sont très petites, la distance D grande et les angles θ forcément petits. Le deuxième terme de la formule (2) entraînerait, si on le négligeait, une erreur relative voisine de $\frac{3}{4} \left(\frac{R'}{D} \right)^2$.

Si l'on prend la formule (2), on ne commet qu'une erreur relative voisine de :

$$\frac{165}{224} \left(\frac{R'}{D} \right)^4 \neq \frac{3}{4} \left(\frac{R'}{D} \right)^4$$

toujours faible.

Enfin, l'usage de la formule (1), assez compliquée, ne laisserait intervenir que des termes correctifs de l'ordre de $\left(\frac{R'}{D} \right)^6$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. LE BON. — C.R. 130 (1900), p. 891.
 - [2] KÄLÄHNE. — *Ann. der Phys.* (1905), t. 323, p. 450.
 - [3] Miss GATES. — *Phys. Rew.* (1904), 18, p. 135.
 - [4] Miss GATES. — *Phys. Rew.* (1907), 28, p. 1080.
 - [5] Miss GATES. — *The conductivity of air caused by chemical changes* (1909).
 - [6] G. SCHMIDT. — *Fluor. des sels de quinine*, *Zeit. für Phys.* (1922), t. 8, p. 160.
 - [7] DE BROGLIE et BRIZARD. — C.R. 153 (1911), p. 136.
 - [8] DE BROGLIE et BRIZARD. — C.R. 153 (1911), p. 855.
 - [9] M^{lle} CHAMIÉ. — *Jour. de Phys.* 7 (1926), p. 204.
 - [10] RABE. — *Liebigs Ann. der Chemie* 373 (1910), p. 85.
 - [11] E. BLOCH. — *Thèse*, Paris (1906).
 - [12] CARR. — *Proc. Roy. Soc.* (1903), 71, p. 374.
 - [13] M. CURIE et M. PROST. — C.R. 192 (1931), p. 1729.
 - [14] M. PROST. — C.R. 201 (1935), p. 143.
 - [15] R. AUDUBERT et M. PROST. — C.R. 202 (1936), p. 1047.
 - [16] MATTLER. — *Thèse*, Paris (1946).
 - [17] R. AUDUBERT. — *Jour. de Phys.* (1935), p. 549.
 - [18] P. VERNOTTE et M. PROST. — T.P. de l'Ecole Nat. Sup. de l'Aéronautique (1930-40), non publiés.
 - [19] M. CURIE. — *Fluorescence et Phosphorescence*, p. 125.
 - [20] R. LUCAS. — C.R. 178 (1924), p. 1890.
 - [21] M. CURIE et M. PROST. — C.R. 223 (1946), p. 1125.
 - [22] FRANTZ. — *Z. phys. chem.* 53 I. (1905).
 - [23] RACZ. — *Thèse*, Paris (1943).
 - [24] R. AUDUBERT. — C.R. 225 (1947), p. 114.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

MÉTHODES DE MESURE
DE LA MOBILITÉ DES IONS DANS LES GAZ

Vu et approuvé :

Paris, le 25 avril 1950.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

*Le Vice-Président du Conseil
de l'Université,*

L. JULIOT DE LA MORANDIÈRE.



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE